

Dielektrische und elektro-optische Untersuchungen an ferroelektrischen, antiferroelektrischen und nematischen Flüssigkristallen sowie Polymer-Flüssigkristall-Systemen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Dirk Ganzke

aus Berlin

Berichtersteller:
Mitberichtersteller:
Tag der Einreichung:
Tag der Prüfung:

Prof. Dr. W. Haase
Prof. Dr. J. Brickmann
25.04. 2002
08.07. 2002

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. W. Haase in der Zeit Oktober 1998 bis März 2002 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt all denen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben:

- Herrn **Prof Dr. W. Haase** für die Anregung zu diesem Thema.
- Herrn **Dr. E. P. Pozhidaev** (Lebedev Physikalisches Institut in Moskau) für seine Unterstützung bei der Herstellung der ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen.
- Herrn **Prof. Dr. S. Wrobel**, Herrn **Dr. M. Makrenek** und Frau **Dr. M. Marzek** (Institut für Physik, Jagiellonian Universität in Krakau) für die gute Zusammenarbeit bei der Untersuchung der antiferroelektrischen Flüssigkristalle. Herrn **Prof. Dr. S. Wrobel** außerdem für seine Hilfe bei der Diskussion der dielektrischen Ergebnisse der CCN-Verbindungen.
- Herrn **M.S. F. Podgornov** für die Herstellung einiger Flüssigkristallzellen.
- Herrn **Dr. I. Dierking** für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft bei den ferroelektrischen Mischungen und Polymer stabilisierten Flüssigkristall-Systemen.
- Herrn **Dipl.-Ing. Mathias Weil** (Institut für Hochfrequenztechnik der Technischen Universität Darmstadt) für die tatkräftige Unterstützung beim Bau eines Probenadapters für die dielektrischen Messungen an den CCN-Verbindungen.
- Allen **Mitarbeitern des Technischen Bereiches** und insbesondere **Herrn Jung** für ihre ausgezeichnete und zügige Arbeit.
- **Meinen Eltern** für die tatkräftige Unterstützung, insbesondere meinem Vater für die Herstellung einiger ferroelektrischer flüssigkristalliner Mischungen und deren thermische Charakterisierung.
- Meiner Frau **Maria** und meiner kleinen Tochter **Eleni** für ihr Verständnis und Rücksicht. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Zum Gelingen einer Dissertation trägt eine gute Atmosphäre sowie gegenseitige Hilfsbereitschaft bei. Allen Mitarbeitern und Gästen des Arbeitskreises sei herzlich gedankt.

Leitmotiv:

L'essentiel est invisible pour les yeux.
(„Le petit prince“, Saint-Exupéry)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Flüssigkristalle	4
2.1.1	Kristalle, Flüssigkeiten und Flüssigkristalle	4
2.1.2	Nematische und cholesterische Phasen	6
2.1.3	Smektische Phasen	9
2.1.3.1	Smektische A und C Phasen	9
2.1.3.2	Höhergeordnete smektische Phasen	10
2.2	Polare Eigenschaften von Flüssigkristallen	11
2.2.1	Ferroelektrizität in Flüssigkristallen	12
2.2.2	Struktur der helikalen SmC*-Phase	15
2.2.3	Der „deformed helix ferroelectric“ DHF-Effekt	17
2.2.4	Der „surface stabilized“ SSFLC-Effekt	18
2.2.5	Elektroklines Schalten	20
2.2.6	Antiferrolektrische Flüssigkristalle	20
2.2.7	Die Sub-Phasen	22
2.3	Phasenübergänge und Landau-Theorie	23
2.3.1	Landau-Theorie der helikalen SmC*-Phase	25
2.4	Dielektrische Eigenschaften	27
2.4.1	Allgemeines zu Dielektrika	27
2.4.2	Dielektrizitätskonstante isotroper Systeme	28
2.4.3	Dielektrizitätskonstante anisotroper Systeme	30
2.4.3.1	Nematische Phase	31
2.4.3.2	Smektische Phase	34

2.4.4	Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten	34
2.4.4.1	Isotrope Systeme	35
2.4.4.2	Anisotrope Systeme	35
2.5	Dielektrische Spektroskopie	39
2.5.1	Debye-Modell für eine einzelne Relaxation	41
2.5.2	Modelle für eine Relaxationszeitverteilung	42
2.5.2.1	Die Cole-Cole-Funktion	42
2.5.2.2	Die Havrilak-Negami-Funktion	44
2.5.3	Dielektrische Relaxationsprozesse in ferroelektrischen Flüssigkristallen	45
2.5.3.1	Molekulare Moden	45
2.5.3.2	Kollektive Moden	45
2.5.4	Modelle für antiferroelektrische Flüssigkristalle	48
3	Experimentelles	50
3.1	Polarisationsmikroskopie	50
3.2	Differentialkalorimetrie (DSC)	52
3.3	Der elektro-optische Meßplatz	54
3.3.1	Messung des Tiltwinkels	55
3.3.2	Messung der spontanen Polarisation	57
3.3.3	Messung der Schaltzeit	58
3.4	Präparation der Meßzellen	59
3.5	Meßgeometrien	62
3.5.1	Orientierungen der SmC*-Phase	62
3.6	Dielektrische Spektroskopie	64
3.6.1	Dielektrische Messungen im Bereich 5 Hz – 13 MHz	64
3.6.2	Dielektrische Messungen im Bereich 1 MHz – 1 GHz	66

4 Herstellung und Optimierung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen

.....	70
4.1 Variation der molekularen Konstitution chiraler Dotierstoffe.....	71
4.1.1 Phasensequenzen der Mischsysteme	73
4.1.2 Elektro-optische Parameter der Mischsysteme	75
4.1.3 Vergleich der elektro-optischen Eigenschaften der Mischungen bei Variation der chiralen Komponente	78
4.1.4 Variation der chiralen Komponente bei gleicher chemischer Zusammensetzung	79
4.1.5 Schlußfolgerungen.....	81
4.2 Optimierung der achiralen Matrix	81
4.3 Anwendungen der hergestellten Mischungen.....	86

5 Polymer-Flüssigkristall-Systeme

5.1 Polymer dispergierte Flüssigkristalle	87
5.2 Polymer dispergierte FLCs	89
5.2.1 Herstellung der PDFLC-Filme	90
5.2.2 Untersuchungen an FLC309c	91
5.2.3 Untersuchungen an PDFLC309c	95
5.2.4 Dielektrische Untersuchungen an Polyvinylbutyral.....	98
5.2.5 Diskussion der Ergebnisse.....	99
5.2.6 Schlußfolgerung zu PDFLC309c	101
5.3 Polymer stabilisierte Flüssigkristall-Systeme.....	102
5.3.1 Proben polymerisiert in der SmC*-Phase.....	104
5.3.2 Probe polymerisiert in der SmA*-Phase	107
5.3.3 Schlußfolgerung zu PSFLCs	108

6 Antiferroelektrische Flüssigkristalle.....109

6.1	Untersuchungen an MHPBC	110
6.1.1	Polarisationsmessungen an MHPBC	111
6.1.2	Dielektrische Untersuchungen an MHPBC.....	114
6.2	Untersuchungen an MHP(3F)BBBC	119
6.2.1	Thermische Charakterisierung.....	119
6.2.2	Untersuchung der spontanen Polarisation	120
6.2.3	Dielektrische Untersuchungen	122
6.3	Untersuchungen an MH(Cl)PBBBC.....	125
6.3.1	Thermische Charakterisierung.....	125
6.3.2	Untersuchung der spontanen Polarisation und des Tiltwinkels.....	126
6.3.3	Dielektrische Untersuchungen	129
6.4	Antiferroelektrische Mischung W120	132
6.4.1	Elektro-optische Untersuchungen	133
6.4.2	Dielektrische Untersuchungen	135
6.5	Schlußfolgerung zu antiferroelektrischen Flüssigkristallen	137

7 Dielektrische Untersuchungen an Bicyclohexyl- carbonitrilen - CCNs139

7.1	Dielektrische Untersuchungen an CCN-55.....	142
7.2	Vergleich der verschiedenen CCN-Verbindungen	149
7.3	Vergleichende Diskussion	150

8 Zusammenfassung	152
9 Literatur	156
10 Anhang	169
10.1 Verwendete Mischungen	169
10.1.1 FLC-1TUD	170
10.1.2 FLC-13TUD	171
10.1.3 FLC309c	172
10.1.4 JGEM1	173
10.1.5 JG-13C4	174
10.2 Dielektrische Untersuchungen weiterer CCN-Verbindungen	175
10.2.1 CCN-33	175
10.2.2 CCN-35	177
10.2.3 CCN-38	179
10.2.4 CCN-46	180
10.3 Publikationsliste	182
10.4 Landau-Theorie von SSFLCs	185

1 Einleitung und Problemstellung

Selbst mehr als 100 Jahre nach ihrer Entdeckung durch Friedrich Reinitzer [Rei88] sind Flüssigkristalle noch immer eines der faszinierendsten Systeme im Gebiet der weichen kondensierten Materie. Das Wechselspiel aus Ordnung und Dynamik ermöglicht nicht nur viele reale Anwendungen wie z.B. Anzeigeelemente, optische Speichermedien, thermochrome Farben, Lichtmodulatoren u.a. [Fin90, Kos85, Kno86, Ber97], sondern auch neue mikroskopische und phänomenologische Anschauungen der Materie bis hin zu außergewöhnlich ästhetischen Bildern [Gra84, Die01].

Flüssigkristalle vereinen die Eigenschaften von isotropen Flüssigkeiten mit denen von Kristallen. Sie sind zum einen fließfähig (fluide), besitzen zum anderen aber eine Richtungsabhängigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Brechungsindizes, Dielektrizitätskonstante, Wärmeleitfähigkeit usw.). Die in dieser Arbeit behandelten ferroelektrischen Flüssigkristalle („ferroelectric liquid crystals“: FLCs) wurden 1974 von Meyer [Mey74] theoretisch vorhergesagt. Kurz danach wurde die erste Verbindung mit diesen Eigenschaften synthetisiert [Mey75]. Zur Beschreibung der Eigenschaften von ferroelektrischen Flüssigkristallen dienen dieselben Modelle, die für Festkörperferroelektrika erarbeitet wurden, wie beispielsweise der Landau-Formalismus [Lan37], der Phasenübergänge auf der Basis von Symmetriebetrachtungen beschreibt [Bli95, Gie95, Bah91, Bah87, Car83].

Obwohl Flüssigkristalle schon vor über einem Jahrhundert entdeckt wurden, lassen sich die Eigenschaften von flüssigkristallinen Phasen aus den molekularen Eigenschaften der Moleküle nur sehr begrenzt vorhersagen. Meist ist man auf Erfahrungen, Vermutungen und Analogien angewiesen. Insbesondere bei der Herstellung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen, deren Einzelkomponenten teilweise nicht einmal flüssigkristalline Phasen ausbilden, wird mit empirischen Methoden gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich schwerpunktmäßig mit der Untersuchung von ferroelektrischen und antiferroelektrischen Flüssigkristall-Systemen.

Im einzelnen wird folgenden Fragestellungen nachgegangen:

- Es sollten ferroelektrische flüssigkristalline Mischungen hergestellt und auf spezielle Eigenschaften hin (z.B. großer Tiltwinkel, geringe Schaltzeit, analoge Schaltcharakteristik und breiter Temperaturbereich der SmC*-Phase) optimiert werden. Mittels systematischer Mischungsversuche sollten die Beziehungen zwischen den molekularen Eigenschaften wie Dipolmoment, Polarisierbarkeit, chemische Struktur usw. und den makroskopischen Eigenschaften wie Phasensequenz, Schaltzeit, spontane Polarisierung und Tiltwinkel untersucht werden. Kenntnisse dieser Beziehungen ermöglichen eine zielgerichtete Optimierung der Mischungszusammensetzung im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften.
- Einen weiteren Schwerpunkt bilden die dielektrischen Untersuchungen an flüssigkristallinen Systemen. Die dielektrische Spektroskopie liefert zusätzlich zu den statischen Daten der Dielektrizitätskonstanten auch Informationen über die dynamischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen. Bei den Untersuchungen von Polymer-Flüssigkristall-Mischungen stand der Einfluß der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Flüssigkristall auf die dynamischen Eigenschaften des Flüssigkristalls im Vordergrund. Im Rahmen dieser Arbeit sollten sowohl Mischungen mit einem geringen Anteil an Polymer (sog. Polymer stabilisierte ferroelektrische Flüssigkristalle, PSFLCs) als auch solche mit einem hohen Polymeranteil (sog. Polymer dispergierte Flüssigkristalle, PDFLCs) untersucht werden. Diese beiden Flüssigkristall-Systeme besitzen ein großes Anwendungspotential als Anzeigeelemente, da sie flüssigkristalline Phasen thermisch und mechanisch stabilisieren können.
- Mittels dielektrischer Spektroskopie sowie mit elektro-optischen Methoden sollten die antiferroelektrischen und ferrielektrischen Phasen MHPOBC-analoger Verbindungen charakterisiert werden. Für die Verbindung MHPBC sollten auch dielektrische Messungen im Hochfrequenzbereich (1 MHz – 1 GHz) durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob die von der Theorie vorhergesagten zwei Polarisationsmoden zu beobachten sind.

- Die dielektrische Spektroskopie sollte zur Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften einiger Bicyclohexylcarbonitrile (CCNs) eingesetzt werden. Es handelt sich hierbei meist um nematische Flüssigkristalle mit einer großen negativen dielektrischen Anisotropie. Da bei den CCN-Verbindungen das Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse steht, läßt sich selektiv die Rotation der Moleküle um die lange Achse untersuchen.

2 Grundlagen

2.1 Flüssigkristalle

2.1.1 Kristalle, Flüssigkeiten und Flüssigkristalle

Kristalle sind Festkörper, die durch eine regelmäßige Anordnung gleicher Grundeinheiten (Elementarzellen) in allen drei Raumrichtungen aufgebaut sind. Es ist somit eine dreidimensionale und im Vergleich zur Elementarzelle langreichweitige Positionsordnung vorhanden. Aus dieser Positionsfernordnung resultieren die richtungsabhängigen (anisotropen) Eigenschaften wie Brechungsindex, Leitfähigkeit, Härte, usw. einiger Kristalle. Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls müssen mindestens die gleichen Symmetrieelemente aufweisen wie die Kristallstruktur (Neumann-Prinzip [Shu88]). Somit sind z.B. bei einem kubischen System alle Eigenschaften isotrop.

Flüssigkeiten sind hingegen fluide (fließfähig); sie besitzen keine langreichweitige Ordnung. Alle makroskopischen Eigenschaften müssen somit isotrop (richtungsunabhängig) sein. Eine lokale Nahordnung kann aber sehr wohl gegeben sein.

Die mechanischen und symmetrischen Eigenschaften von Flüssigkristallen liegen zwischen denen einer Flüssigkeit und dem eines Kristalls, d.h. Flüssigkristalle sind fluide, sie weisen aber anisotrope Eigenschaften auf. Dies ist auch der Grund für die Namensgebung. Eine korrektere Bezeichnung ist aber „Mesogene“, da flüssigkristalline Phasen zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase auftreten. Im Gegensatz zum Kristall sind in Flüssigkristallen keine weitreichenden Positionsordnungen in alle drei Raumrichtungen zu finden, dafür aber eine Orientierungsfernordnung. Es handelt sich also nicht um Kristalle mit einer geringen Fließgrenze (plastische Kristalle).

Voraussetzungen für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen sind eine starke Formanisotropie der Molekülstruktur und im allgemeinen anisotrope Dispersions-Wechselwirkungen der Moleküle untereinander. Sind die Moleküle eher scheibenförmig, spricht man von „diskotischen“ Flüssigkristallen. Liegen langgestreckte, stabförmige Moleküle vor, sind dies sog. „calamitische“ Flüssigkristalle (Abbildung 2.1.1). Da diskotische Flüssigkristalle für diese Arbeit nicht relevant sind, soll im folgenden nur auf calamitische Flüssigkristalle eingegangen werden.

Typischerweise bestehen calamitische Flüssigkristalle aus einem langgestreckten aromatischen Kern mit polaren Gruppen, an deren Enden sich bewegliche Alkyl- oder Alkyloxyketten befinden (siehe Abbildung 2.1.1).

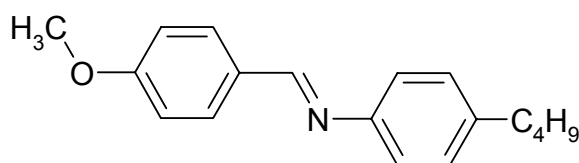


Abbildung 2.1.1: Chemische Struktur des calamitischen Flüssigkristalls *N*-(*p*-methoxybenzyliden)-*p*-butylanilin (MBBA) mit der Phasensequenz: *K* 20°C *N* 47°C *Iso*.

Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten flüssigkristallinen Phasen gegeben werden (Abbildung 2.1.2). Eine gute Beschreibung der einzelnen Phasen ist beispielsweise in [Gra84, Per88, Fri76] zu finden. Die Nomenklatur und Klassifizierung wird im „Handbook of Liquid Crystals“ [Goo98] detailliert beschrieben. Die Unterteilung der getilteten smektischen Phasen höherer Ordnung richtet sich nach der unterschiedlichen Ausrichtung des Direktors **n** (mittlere Ausrichtung der Molekülachsen, siehe Kapitel 2.1.2). Phasen mit einer Positionsfernordnung innerhalb der Schichten bezeichnet man nicht mehr als flüssigkristallin.

Bilden sich flüssigkristalline Phasen beim Mischen mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel aus, so handelt es sich um „lyotrope“ Flüssigkristalle. Ein Beispiel hierfür sind die in der Natur vorkommenden Phosphor-Lipid-Membranen. Treten Phasenumwandlungen bei Temperaturänderung auf, so spricht man von „thermotropen“ Flüssigkristallen. Lässt sich eine Phase sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen beobachten, handelt es sich um eine enantiotrope Phase. Im Gegensatz dazu tritt eine monotrope Phase nur beim Abkühl- oder Aufheizvorgang auf.

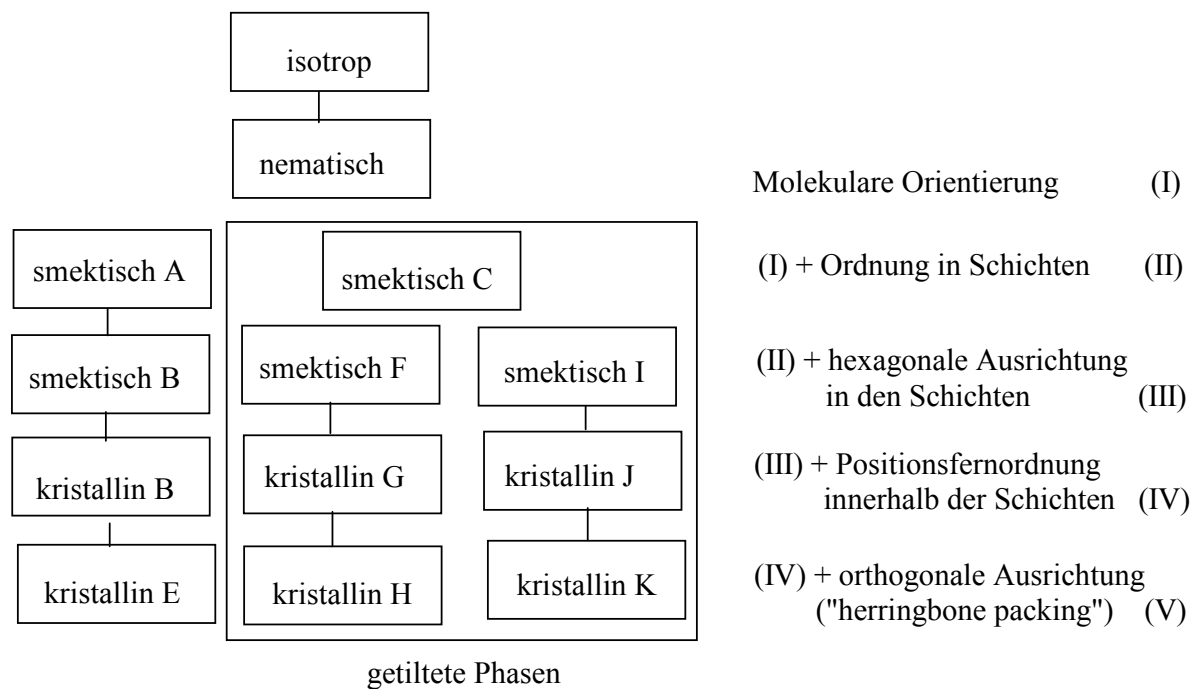


Abbildung 2.1.2: Flüssigkristalline und flüssige Kristall-Phasen calamitischer Moleküle nach zunehmender Ordnung (I-V).

2.1.2 Nematische und cholesterische Phasen

Die nematische Phase (N) ist eine eindimensional geordnete Flüssigkeit ohne Positionsfernordnung. Es besteht lediglich eine Orientierungsfernordnung, d.h. im zeitlichen und räumlichen Mittel orientieren sich die Molekülachsen parallel zu einer Vorzugsrichtung, dem sog. Direktor \mathbf{n} . Hieraus ergeben sich die anisotropen Eigenschaften einer nematischen Phase, die optisch uniaxial ist. In der Volumen-Phase (Bulk-Phase) zeigen dabei ebenso viele Moleküle in Richtung des Direktors wie in die Gegenrichtung, d.h. die Richtungen \mathbf{n} und $-\mathbf{n}$ sind äquivalent. Die stabförmigen Moleküle können frei um ihre lange Achse und eingeschränkt um ihre kurze Achse rotieren. Die Struktur der nematischen Phase ist in Abbildung 2.1.3 dargestellt.

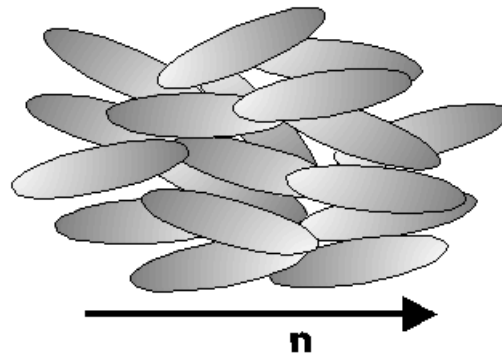


Abbildung 2.1.3: Strukturmodell der nematischen Phase.

Da die Moleküle sich in einem statistischen Mittel um den Direktor orientieren, kann man die Güte der Ausrichtung nicht durch eine einfache Mittelwertbildung S_1 (Gleichung (2.1.1)) über alle Winkel Θ zwischen den Molekülachsen und dem Direktor beschreiben.

$$S_1 = \langle \cos(\Theta) \rangle = 0 \quad (2.1.1)$$

Hieraus folgt, daß kein mittleres Dipolmoment vorhanden sein kann. Daher müssen höhere Multipole berücksichtigt werden. Der erste Multipol, der eine nicht triviale Lösung besitzt, ist der Quadropol. Ein Maß für diese Ausrichtung ist der skalare Ordnungsparameter S_2 (2.1.2).

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\Theta) - 1 \rangle \quad (2.1.2)$$

Der Ordnungsparameter S_2 kann theoretisch Werte zwischen 1 und -0.5 einnehmen. Der Wert $S_2 = 0$ entspricht einer isotropen Verteilung (keine Ordnung), dagegen liegt bei $S_2 = 1$ eine vollständige Ausrichtung aller Moleküle in Richtung des Direktors vor. Der Wert $S_2 = -0.5$ entspricht der unwahrscheinlichen Anordnung aller Moleküle senkrecht zum Direktor. Dieser Fall wurde bislang nicht beobachtet. Typische Werte von S_2 liegen im Bereich von 0.3 am Phasenübergang isotrop/nematisch und 0.7 bei tieferen Temperaturen, dies zeigt eine deutliche Unordnung an.

Für starre Moleküle in beliebiger Gestalt läßt sich der Ordnungsparameter S als ein spurloser Tensor zweiter Stufe (Ordnungsmatrix) darstellen (2.1.3) [Sau64, Sny65].

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3i_{\alpha}j_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}\delta_{ij} \rangle \quad (2.1.3)$$

Die Indizes des Laborsystems sind $\alpha, \beta = x, y, z$, während $i, j = a, b, c$ die drei orthogonalen Einheitsvektoren des Moleküls und δ_{ij} Kronecker-Symbole sind. S ist symmetrisch sowohl in ij als auch in $\alpha\beta$; S ist ein spurloser Tensor in Bezug auf beide Paare:

$$S_{ij}^{\alpha\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad S_{ii}^{\alpha\beta} = 0 \quad (2.1.4)$$

Eine nematische Phase wird von achiralen Substanzen bzw. von razemischen Mischungen ausgebildet. Bei chiralen Molekülen resultiert durch die „Händigkeit“ eine helikale Überstruktur mit einer typischen Ganghöhe (pitch p) im Bereich von 100 nm bis zu einigen Mikrometern. Dies entspricht in etwa einigen tausend Moleküllagen. Nematische Phasen aus chiralen Molekülen werden als cholesterisch (Ch oder N^*) bezeichnet. Ein Strukturmodell der cholesterischen Phase ist in Abbildung 2.1.4 dargestellt.

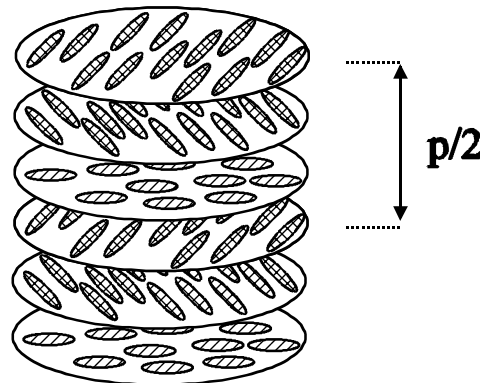


Abbildung 2.1.4: Strukturmodell der cholesterischen Phase. Die gezeigten Ebenen einer bestimmten Orientierung sind virtuelle Schnitte durch die Phase und keine Schichtstrukturen.

Die niedrige Viskosität und die damit verbundenen geringen Schaltzeiten (im Bereich von Millisekunden) sind der Grund dafür, daß nematische Flüssigkristalle zur Herstellung von Anzeigeelementen (Displays) intensiv eingesetzt werden.

2.1.3 Smektische Phasen

Bilden die Moleküle eine mehr oder minder ausgeprägte Schichtenstruktur aus, so spricht man von smektischen Flüssigkristallen. Allgemein kann man die Anordnung und Ausprägung dieser Schichten mit einer Dichtefunktion $\rho(r)$ (2.1.5) in Richtung r der Schichtnormalen beschreiben [Mil71, Mol72, Gen72].

$$\rho(r) = \langle \rho \rangle + \Psi e^{iqr} \quad (2.1.5)$$

q entspricht dem Schichtenabstand und Ψ der Amplitude der Dichtefluktuations. Je nach der Ordnung innerhalb der Schichten unterscheidet man verschiedene smektische Phasen (siehe Abbildung 2.1.1) [Fri76]. Die Numerierung der einzelnen Phasen in Buchstaben folgt dabei keinen bestimmten Regeln, sie erfolgt nach dem Zeitpunkt ihrer Entdeckung.

2.1.3.1 Smektische A- und C-Phasen

Die smektische A-Phase (SmA) ist die smektische Phase mit der niedrigsten Ordnung. Die Längsachsen der Moleküle (Direktor) stehen im Mittel entlang der Schichtnormalen. Wie bei den nematischen Flüssigkristallen ist hier eine völlige Rotationssymmetrie um den Direktor (die Schichtnormale) gegeben. Aus dem Grund ist die SmA-Phase uniaxial. Die in Abbildung 2.1.5 gezeigte Anordnung ist zum besseren Überblick idealisiert gezeichnet. Tatsächlich sind die Schichten entsprechend ihrer Dichtefunktion (2.1.5) wesentlich diffuser, d.h. die einzelnen Schichten sind voneinander nicht scharf abgegrenzt, und die Moleküle einer Schicht können zum Teil in eine andere Schicht hineinragen.

In der smektischen C-Phase (SmC) weist der Direktor \mathbf{n} einen temperaturabhängigen Winkel Θ zur Schichtnormalen auf (Abbildung 2.1.6). Innerhalb einer Schicht ist die Neigerichtung der Moleküle festgelegt. Die SmC-Phase ist somit biaxial. Wie für die SmA-Phase beschrieben, sind auch in der SmC-Phase die Molekülschwerpunkte innerhalb einer Schicht isotrop verteilt. Die Moleküle können um ihre lange und ihre kurze Achse rotieren.

Wird die SmC-Phase von chiralen Molekülen aufgebaut, resultiert, wie bereits für den Fall der cholesterischen Phase beschrieben, eine helikale Überstruktur. Die interessanten Effekte und Eigenschaften chiraler smektischer Phasen werden in Kapitel 2.2 behandelt.

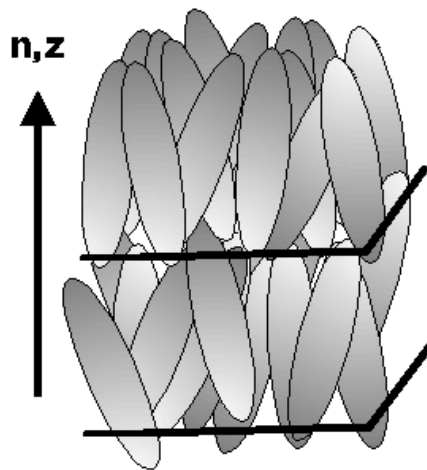


Abbildung 2.1.5: Strukturmodell der flüssigkristallinen smektischen A-Phase.

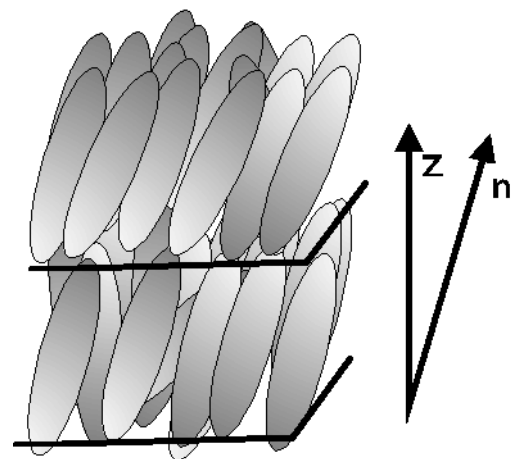


Abbildung 2.1.6: Strukturmodell der flüssigkristallinen smektischen C-Phase.

2.1.3.2 Höhergeordnete smektische Phasen

Smektische Phasen, die eine Ordnungsstruktur innerhalb der Schichten aufweisen, werden "höhergeordnete" (hexatische) smektische Phasen genannt. Die SmB-Phase entspricht einer SmA-Phase mit einer hexagonalen Ausrichtung der Moleküle in der Schichtebene. Im Gegensatz zur orthogonalen SmB-Phase weisen die SmI- und SmF-Phase unterschiedliche Tilrichtungen der Moleküllängsachsen (Direktor) in Bezug zur hexagonalen Elementarzelle auf (siehe Abbildung 2.1.7). In der SmI-Phase sind die Moleküle über die Ecken und in der SmF-Phase über die Kante des Hexagons geneigt.

Liegt eine Positionsfernordnung innerhalb der smektischen Schichten vor, bezeichnet man die Phasen als kristallin B, G und J (siehe Abbildung 2.1.2). Zur detaillierten Beschreibung der übrigen Strukturen wird auf die Literatur verwiesen [Gra84, Goo98].

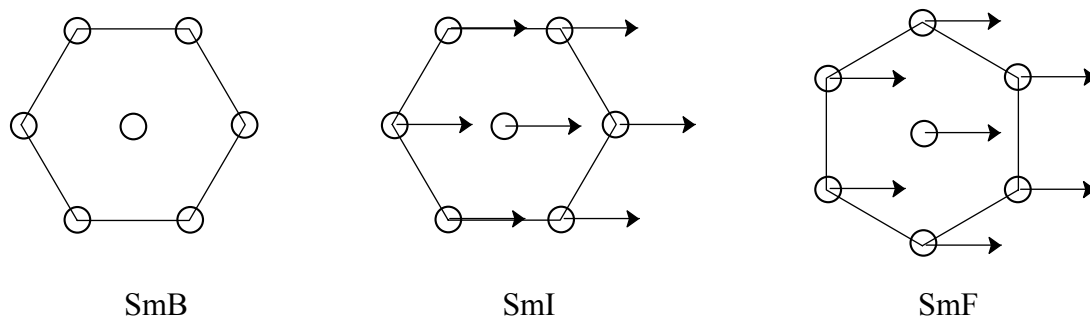


Abbildung 2.1.7: Anordnung der Moleküle innerhalb einer Schicht in der hexatischen SmB-, der SmI- und der SmF-Phase in der Aufsicht der x,y -Ebene. Die Pfeile geben die Tilrichtung an.

2.2 Polare Eigenschaften von Flüssigkristallen

Selbst bei einatomigen Gasen läßt sich durch ein äußeres elektrisches Feld eine geringe Polarisierung erzeugen. Diese durch die Elektronen bedingte Eigenschaft wird als Dielektrizität bezeichnet. Sind permanente Dipolmomente vorhanden, die durch ein äußeres elektrisches Feld ausgerichtet werden können, spricht man in Analogie zu magnetischen Systemen korrekterweise von paraelektrischen Stoffen, trotzdem wird es meist als dielektrisches Phänomen behandelt (siehe Kapitel 2.4). Läßt sich durch mechanischen Druck eine Polarisierung erzeugen, handelt es sich um Piezoelektrizität. Ist auch ohne ein äußeres elektrisches Feld eine „spontane“ Polarisierung vorhanden, spricht man von pyroelektrischen Stoffen. Diese Polarisierung läßt sich auch „künstlich“ durch Anlegen eines hohen elektrischen Feldes und anschließender Abkühlung unter den Glaspunkt (sog. Polen) erreichen. Gepolte Polymere haben beispielsweise ein weites Anwendungsgebiet als thermoelektrische Sensoren gefunden. Läßt sich diese Polarisierung mit einem elektrischen Feld umkehren, handelt es sich um ferroelektrische Materialien. Hierbei ist zu beachten, daß Ferroelektrizität sowohl Pyroelektrizität als auch Piezoelektrizität impliziert. Dagegen ist ein pyroelektrisches Material immer piezoelektrisch, nicht aber unbedingt ferroelektrisch (Abbildung 2.2.1).

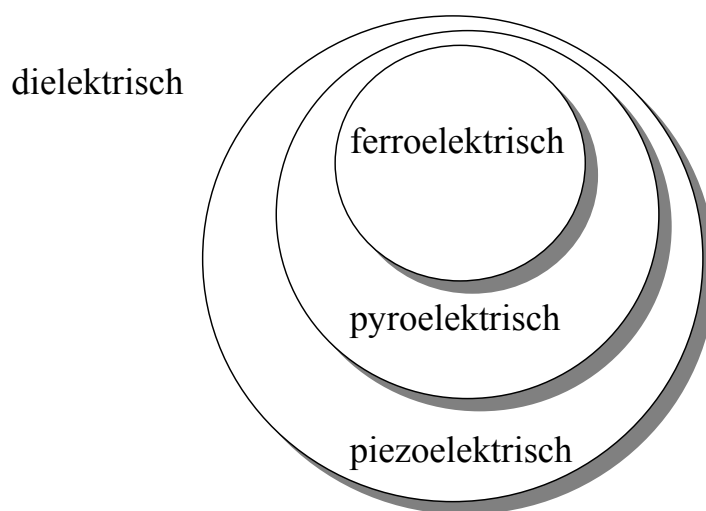


Abbildung 2.2.1: Schematische Darstellung der Eigenschaften eines ferroelektrischen Materials.

Ferroelektrika werden immer durch das Phänomen der Hysterese charakterisiert. Damit verbunden ist eine Bistabilität und das spontane Auftreten von Domänen. In Analogie zu den Ferromagnetika werden diese Domänen durch das Kristallgitter stabilisiert.

2.2.1 Ferroelektrizität in Flüssigkristallen

Durch die Symmetrie einer Phase lassen sich viele Phänomene schon von vornherein ausschließen. Jede physikalische Eigenschaft muß mindestens alle Symmetrieelemente der Phase besitzen [Sha88]. Dementsprechend sind alle Eigenschaften der zehn zentrosymmetrischen Kristallsysteme allein aus Symmetriegründen isotrop. Selbst Piezoelektrizität läßt sich ausschließen, da jede durch äußere Kräfte erzeugte lokale Polarisierung durch eine genau entgegengesetzte Polarisierung kompensiert wird. Von den zwanzig piezoelektrischen Systemen sind genau zehn mit einer polaren Achse ausgestattet und können damit pyroelektrisch sein (bzw. eine spontane Polarisierung entlang dieser polaren Achse aufweisen).

Die Symmetrie der meisten flüssigkristallinen Phasen ist zu hoch, um Piezoelektrizität zu ermöglichen. Im Jahre 1974 postulierte R. B. Meyer [Mey74] allein aufgrund von Symmetrieüberlegungen, daß eine chirale SmC^* -Phase durch den Symmetriebruch ferroelektrische Eigenschaften besitzen kann. In der Tat wurde bald danach der erste ferroelektrische Flüssigkristall (DOBAMBC) synthetisiert und untersucht [Mey75]. Die chemische Struktur des ersten ferroelektrischen Flüssigkristalls ist in Abbildung 2.2.2 dargestellt.

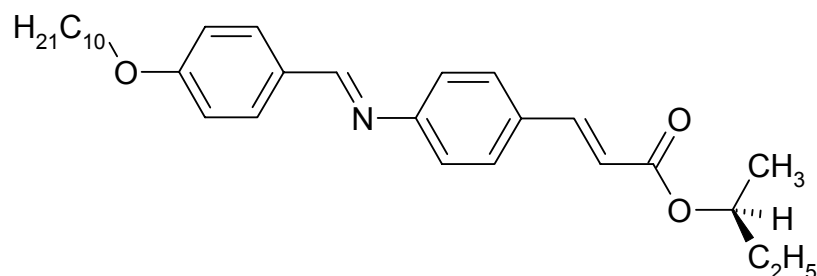


Abbildung 2.2.2: Ferroelektrischer Flüssigkristall S-DOBAMBC [Mey75].

Eine achirale SmC-Phase besitzt noch keine spontane Polarisation, da sie zu der Punktgruppe C_{2h} gehört und somit unter anderem eine C_2 -Achse und ein Inversionszentrum i besitzt. Bei chiralen Molekülen fällt das Inversionszentrum weg, die Punktgruppe dieser chiralen SmC-Phase (SmC^*) ist C_2 . Diese Symmetriereduktion erlaubt das Auftreten einer spontanen Polarisation entlang der C_2 -Achse. Die Abbildung 2.2.3 zeigt die wichtigsten Symmetrieelemente der achiralen SmC- und der chiralen SmC^* -Phase. Zur besseren Übersicht wurden die Spiegelebenen der SmC-Phase weggelassen [Bar91].

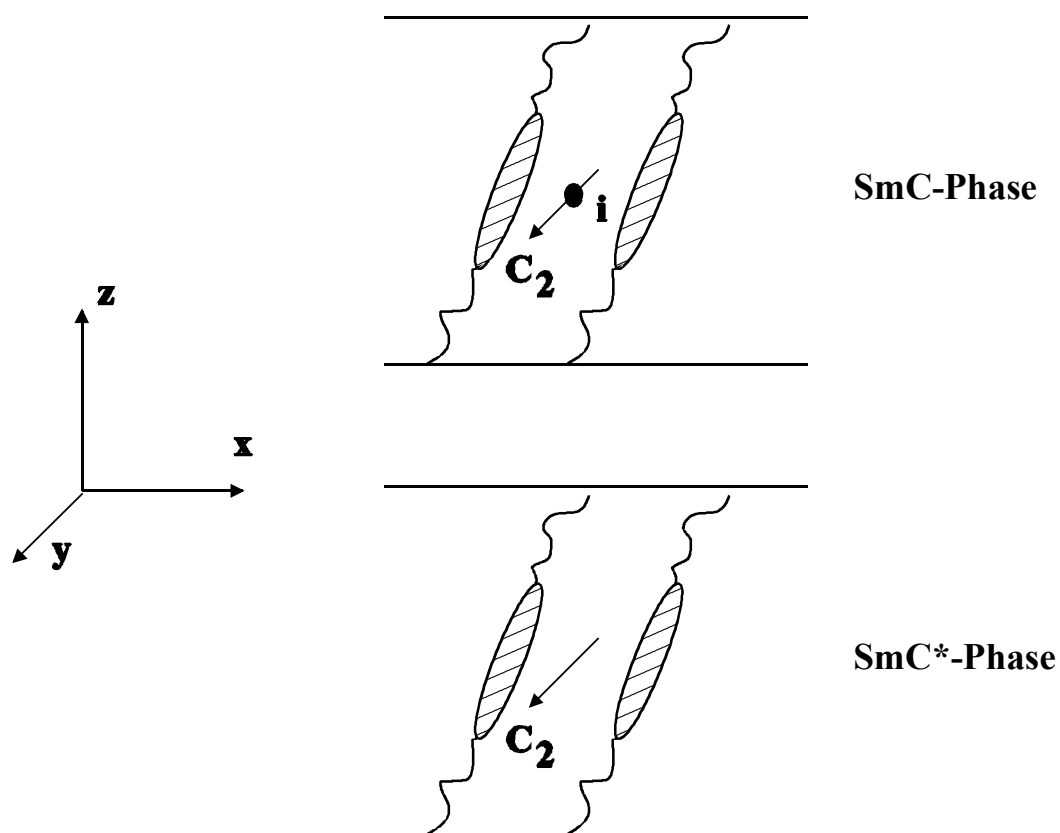


Abbildung 2.2.3: Einige Symmetrieelemente der achiralen SmC- und der chiralen SmC^* -Phase.

Daß bei Vorliegen einer C_2 -Achse eine spontane Polarisation in Richtung dieser Achse möglich ist, demonstriert die Symmetriebetrachtung (Gl. (2.2.1)):

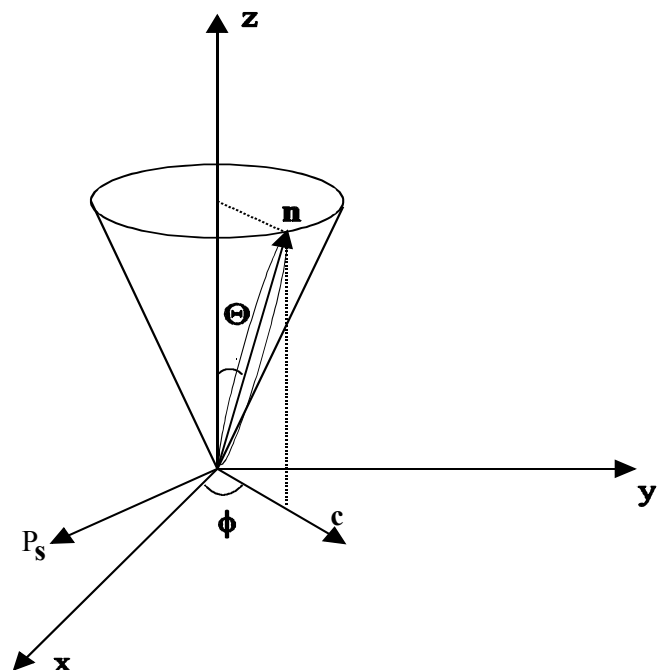
$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \xrightarrow{C_2} \begin{pmatrix} -P_x \\ P_y \\ -P_z \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.1)$$

Besitzen die Moleküle ein permanentes Dipolmoment in Richtung dieser C_2 -Achse (transversales Dipolmoment μ_{\perp}), so addieren sich innerhalb einer Schicht diese Komponenten über alle Moleküle auf. Die gesamte Schicht besitzt demnach ein makroskopisches Dipolmoment und weist eine spontane Polarisation \mathbf{P}_S entlang der polaren Achse, also senkrecht zur Tiltenebene [Lag84], auf. Das interne Koordinatensystem mit allen relevanten Parametern ist in Abbildung 2.2.4 dargestellt. Die Vorzeichenkonvention von \mathbf{P}_S ist festgelegt nach (Gl. (2.2.2)) [Lag87].

$$\mathbf{P}_S = P_0(\mathbf{z} \times \mathbf{n}) \quad (2.2.2)$$

Abbildung 2.2.4:

Internes Koordinatensystem einer getilteten smektischen Phase. \mathbf{n} ist der Direktor, Θ der Tiltwinkel und ϕ der Azimutalwinkel. Die xy -Ebene ist die smektische Schichtebene, deren Normale parallel zu \mathbf{z} verläuft. Die Projektion des Direktors auf die smektische Schichtebene wird als c -Direktor bezeichnet. \mathbf{P}_S ist der Vektor der spontanen Polarisation, der senkrecht auf der Tiltenebene (aufgespannt durch \mathbf{z} und \mathbf{n}) steht.



Daß auch achirale Moleküle chirale Phasen ausbilden können, wurde an stark gebogenen Molekülen, den sogenannten „banana-shaped molecules“ (siehe Abbildung 2.2.5), gezeigt [Nio96, Nio97, Sek97, Sek97a]. Diese weisen eine smektische Schichtstruktur ähnlich einer SmC-Phase auf. Durch symmetriebrechende Instabilitäten (Flexoelektrizität) kommt es zur Ausbildung einer chiralen Struktur [Lin97]. Zeitgleich mit den oben erwähnten Arbeiten zeigten Soto et al. [Sot96, Sot96a] ein weiteres Beispiel für das Auftreten von Antiferroelektrizität in achiralen Polymer-Monomer-Mischungen. Hier wird vermutet, daß ein System von Wasserstoffbrückenbindungen für das antiferroelektrische Verhalten

verantwortlich ist, wie es bei verschiedenen anorganischen Substanzen mit ferroelektrischen Eigenschaften (KH_2PO_4 , Triglycinsulfat, etc.) der Fall ist.

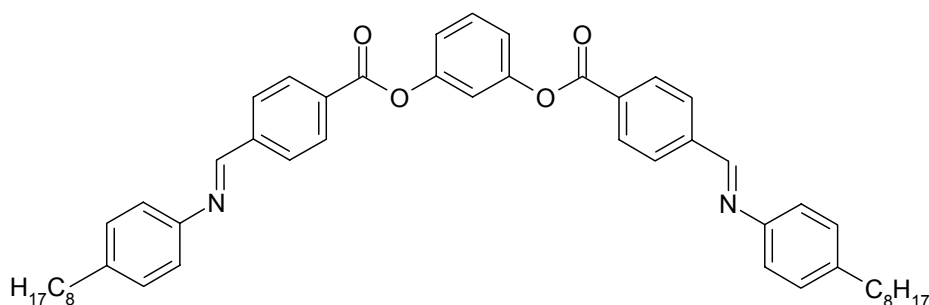


Abbildung 2.2.5: Beispiel für einen achiralen ferroelektrischen Flüssigkristall (sogenannte „banana-shaped molecules“) [Nio96].

2.2.2 Struktur der helikalen SmC^* -Phase

Die ferroelektrischen Flüssigkristalle unterscheiden sich in einem Aspekt von festen Ferroelektrika. In der SmC^* -Phase existiert keine Gitterstruktur, um die ferroelektrischen Domänen zu stabilisieren. Die spontane Polarisierung mittelt sich bedingt durch das Auftreten einer Helix makroskopisch heraus. Deshalb können Domänen in der Bulk-Phase nicht auftreten [Gen69]. Ferroelektrische Flüssigkristalle gehören also nicht zu den reinen („proper“) Ferroelektrika, sie werden vielmehr als „uneigentliche“ Ferroelektrika bezeichnet. Die Symmetrie der gesamten Phase ist somit D_∞ und damit gleich der einer cholesterischen Phase. Eigentlich handelt es sich um eine paraelektrische Phase mit einer großen Dielektrizitätskonstante; super-paraelektrisch wäre treffender, in der Literatur findet man oft die Bezeichnung helielektrisch. Die helikale Struktur der SmC^* -Phase ist in Abbildung 2.2.6 dargestellt. Der Drehsinn der Helix und die Richtung der spontanen Polarisierung einer Schicht hängen von der Konfiguration der chiralen Moleküle ab. Erzeugt die S-Konfiguration einer Verbindung ein positives \mathbf{P}_S und eine rechtsgängige Helix, so wird die R-Konfiguration ein vom Betrag gleiches aber negatives \mathbf{P}_S und eine linksgängige Helix mit gleicher Ganghöhe (pitch) erzeugen. Hierauf beruht auch die Methode, mit zwei verschiedenen chiralen Verbindungen den Pitch zu kompensieren, nicht aber die Polarisierung [Rab91, Hil96].

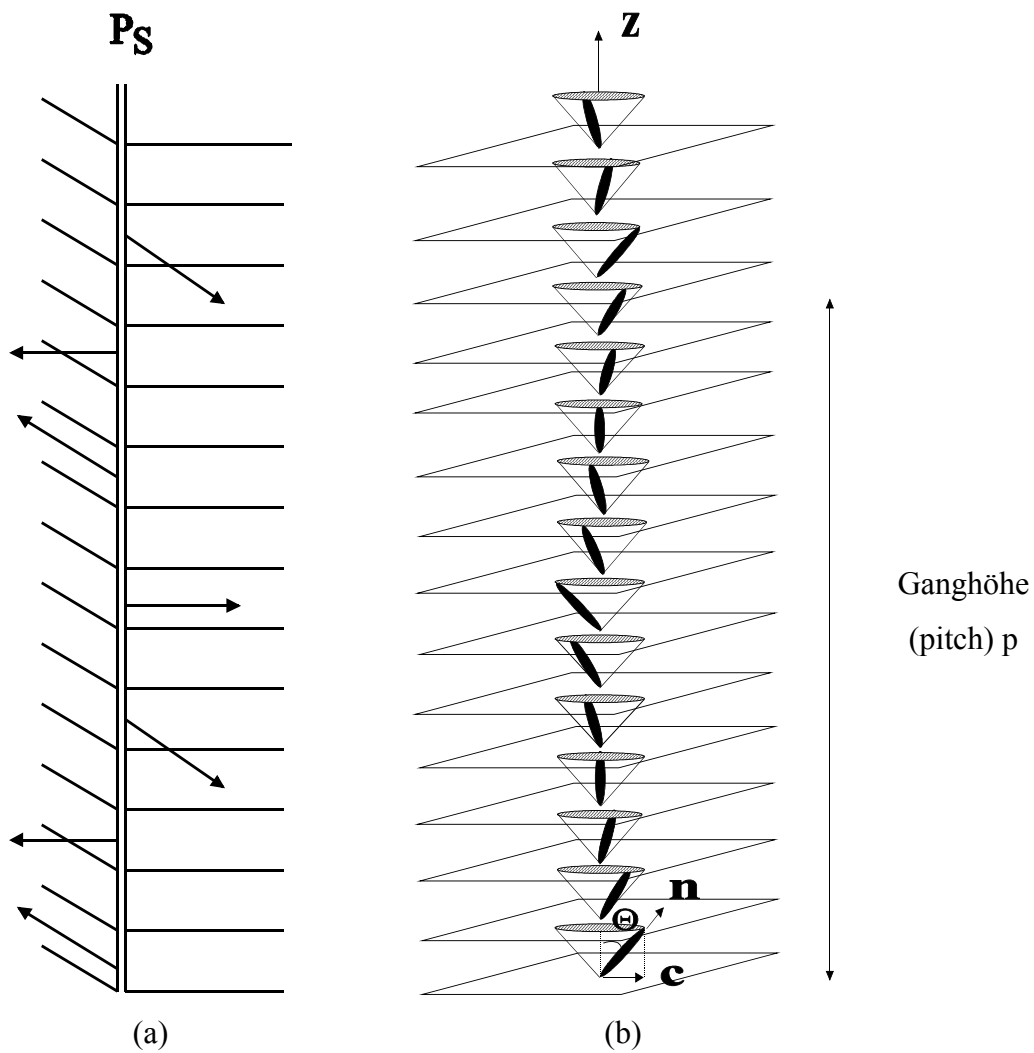


Abbildung 2.2.6: Helikale Struktur der SmC^* -Phase. a) Orientierung der spontanen Polarisation P_S b) Orientierung der Direktoren n und c entlang der Schichtnormalen z .

Durch Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes senkrecht zur Helixachse ist es möglich, die Ausbildung der helikalen Überstruktur teilweise oder vollständig zu unterdrücken. Die Polarisationsvektoren werden durch ein elektrisches Feld aus ihrer feldfreien Gleichgewichtslage (Abbildung 2.2.7 a) um einen azimuthalen Winkel $\Delta\varphi$ gedreht (Abbildung 2.2.7 b). Die Helix wird deformiert, und die optische Achse wird um einen effektiven (meßbaren) Tiltwinkel Θ_{eff} aus der Helixachse gedreht. Der eigentliche Tiltwinkel bleibt dabei nahezu konstant. Überschreitet man eine kritische Feldstärke E_U , wird die Helix vollständig entwunden (Abbildung 2.2.7 c) [Mey75, Mar81, Mar81a].

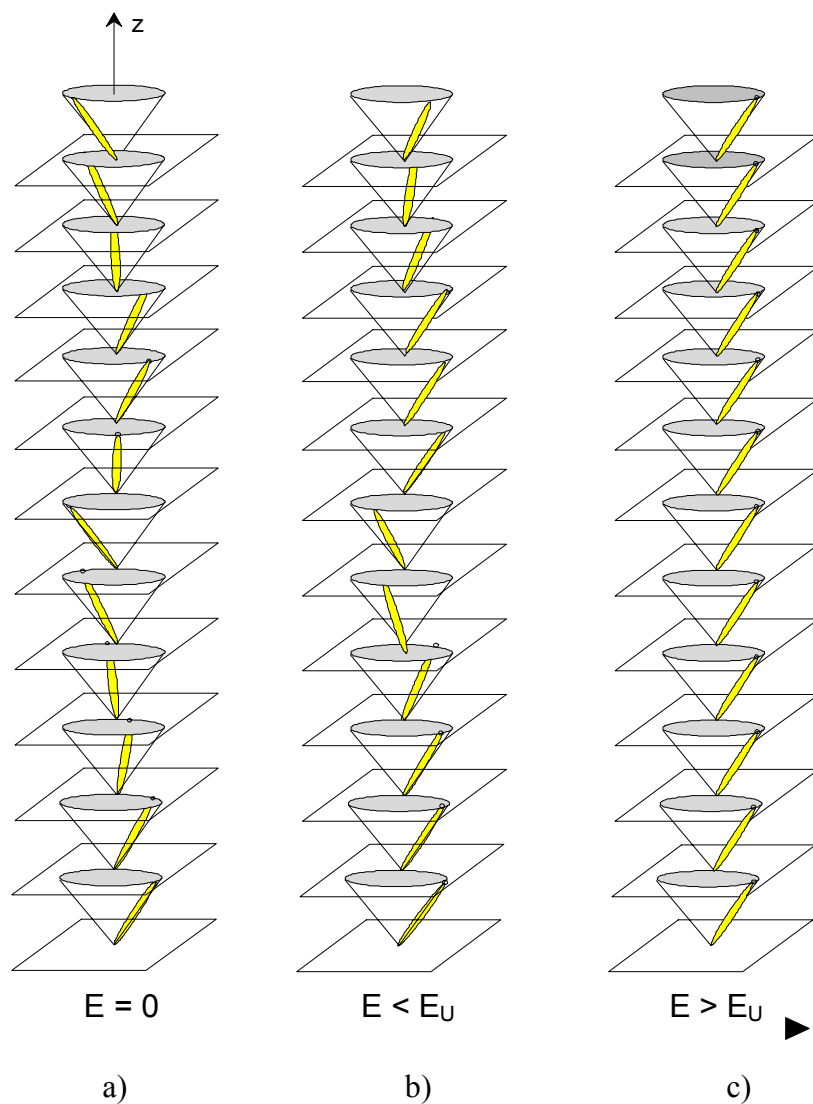


Abbildung 2.2.7: Deformation der Helix durch ein äußeres elektrisches Feld. a) ungestörte Helix, b) teilweise deformierte und c) entwundene Helix. Bei Feldstärken oberhalb von E_U ist die Helix vollständig entwunden.

2.2.3 Der „deformed helical ferroelectric“ DHF-Effekt

Für DHF-Materialien [Ber89] liegt die Ganghöhe der Helix im Bereich einiger hundert Nanometer, also im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Spektrums und unterhalb des Auflösungsvermögens des Mikroskops. Dadurch erscheint die Probe als uniaxiales doppelbrechendes Medium mit der optischen Achse in der Substratebene entlang der Helixachse. Eine kleine elektrische Feldamplitude senkrecht zur Helixachse deformiert die Helix, was als effektive Auslenkung der optischen Achse elektro-optisch zu beobachten ist.

Mit zunehmendem angelegten elektrischen Feld steigt der effektive Schaltwinkel und damit die effektive Doppelbrechung (Abbildung 2.2.8). Gerade dieser Effekt der Kontrolle der effektiven Doppelbrechung durch ein elektrisches Feld stellt die Grundlage der potentiellen Anwendungen von DHF Materialien für die adaptive Optik dar. Charakteristisch für den DHF-Effekt ist ein analoges Schalten bei geringen Spannungen ($<5\text{V}$) mit Schaltwinkeln von bis zu 35° . Der DHF-Effekt erlaubt ein analoges elektro-optisches Schalten, d.h. es lassen sich Graustufen realisieren. Die Schaltzeiten liegen im Mikrosekunden-Bereich.

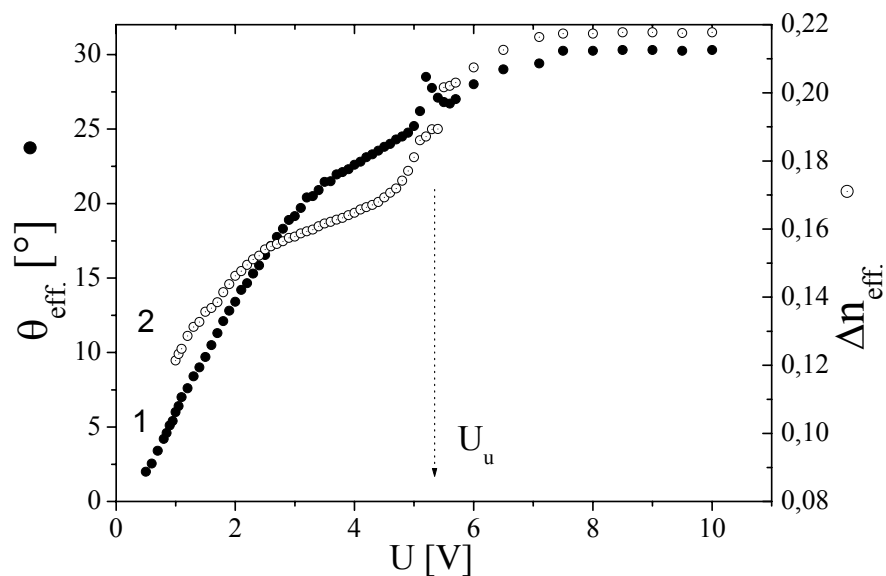


Abbildung 2.2.8: Abhängigkeit des effektiven Schaltwinkels (Kurve 1) und der effektiven Doppelbrechung (Kurve 2) vom elektrischen Feld für die Mischung FLC-1TUD bei einer Schichtdicke von $6.8 \mu\text{m}$ und $T = 24^\circ\text{C}$ ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 5 Hz durchgeführt [Haa99].

2.2.4 Der „surface stabilized“ SSFLC-Effekt

Im Jahre 1980 gelang N. A. Clark und S. T. Lagerwall [Cla80] die Aufwindung der helikalen Überstruktur durch die Verringerung der Schichtdicke und den Einsatz von oberflächenaktiven Materialien (*Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal* Effect (SSFLC-Effekt)). Hierbei wird die Orientierungsanisotropie der Kondensatorplatten auf das Volumen des Flüssigkristalls übertragen. Diese Orientierungsanisotropie der Kondensatorplatten wird meist durch das Aufbringen einer Polymerschicht (Polyimid, Polyamid, Polyvinylalkohol o.ä.) erreicht. Durch Reiben, beispielsweise mit einer

Baumwolltextilie, orientieren sich die Polymerketten bevorzugt in eine Richtung bzw. es entsteht eine Riefenstruktur, die mit Rasterkraftmikroskopie (AFMs) nachweisbar ist. Neuere Orientierungsmethoden sind das Aufbringen epitaktischer Schichten (mit SiO aus der Gasphase) [Rie87] oder die Orientierung mit polarisiertem UV-Licht [Sch93].

Mit dem SSFLC-Effekt konnten schnell schaltende Anzeigeelemente [Cla80] und flache FLC-Bildschirme [Bon87] mit stark verringertem Stromverbrauch entwickelt werden. Aber auch Anwendungen in Lichtmodulatoren [Abd89], dynamischen Beugungsgittern, optischen Schaltern [Nae87, Ber96] oder in biegsamen Dünnschichtdisplays auf Kunststoffbasis [Bür97] wurden bereits realisiert. In Abbildung 2.2.9 sind die beiden Schaltzustände einer SSFLC-Zelle mit ideal senkrechten smektischen Schichten (sog. „Bücherregal“ (bookshelf) Struktur) dargestellt.

Durch die Polaritätsänderung des an die SSFLC-Zelle angelegten elektrischen Feldes kehrt sich die Richtung des Polarisationsvektors um. Die beiden Schaltzustände sind mit „1“ und „2“ gekennzeichnet. Diese beiden Gleichgewichtspositionen sind der Grund für die symmetrische Bistabilität. Der totale Schaltwinkel entspricht dem doppelten Tiltwinkel Θ . Ein optimaler Kontrast wird mit einem Schaltwinkel von 45° (d.h. ein Tiltwinkel von 22.5°) und einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ erreicht.

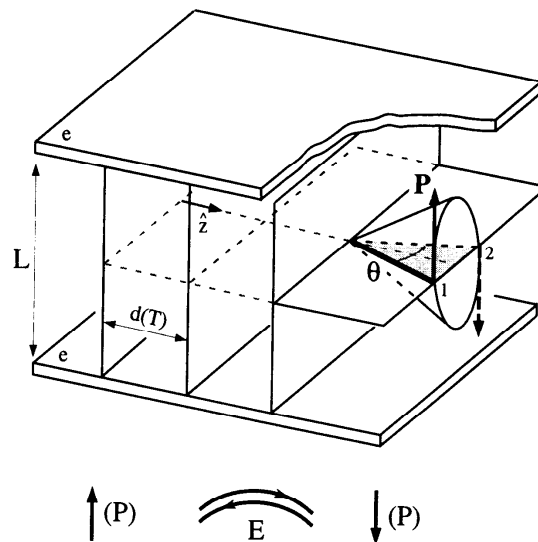


Abbildung 2.2.9: Schaltzustände einer SSFLC-Zelle in der sog. „Bücherregal“- (bookshelf)-Geometrie, L : Schichtdicke der Meßzelle, $d(T)$: Dicke der smektischen Schichten, z : Schichtnormale, P : Polarisation, Θ : Tiltwinkel.

2.2.5 Elektroklines Schalten

Im Bereich des Phasenumwandlungspunktes $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ lässt sich durch ein äußeres elektrisches Feld ein Tiltwinkel induzieren. Dieser elektrokline Effekt existiert sowohl in der paraelektrischen SmA^* -Phase als auch in der ferroelektrischen SmC^* -Phase. Er ermöglicht ein kontinuierliches, hysteresefreies Schalten mit Schaltzeiten im Bereich von wenigen μs oder sogar darunter. Die Schaltzeit $\tau_{0,1-0,9}$ ist eine freie Relaxation von $\theta_{\text{ind}}(E)$ nach dem Vorzeichenwechsel des externen Feldes. Der elektrokline Effekt ist das flüssigkristalline Analogon zur Piezoelektrizität.

2.2.6 Antiferroelektrische Flüssigkristalle

Im Jahre 1988 wurde von Chandani et al. [Cha88, Cha89, Hij88] an der flüssigkristallinen Verbindung *MHPOBC* eine neue smektische Phase entdeckt, die eine Doppelhysterese zeigt und somit antiferroelektrische Eigenschaften besitzt. In Abbildung 2.2.10 ist die chemische Struktur des chiralen antiferroelektrischen Flüssigkristalls 4-(1-Methylheptyloxycarbonyl)phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylat *MHPOBC* dargestellt. Zur Charakterisierung dieser Phase wurden Selektivreflexionsmessungen und konoskopische Untersuchungen durchgeführt. Sie beschreiben die Phase als eine alternierend getiltete antiferroelektrische SmC^* -Phase, die heute als SmC_A^* -Phase bezeichnet wird [Cha89a, Tak91, Tak91a]. Dies wurde von Bahr et al. [Bah93] durch Untersuchungen an freistehenden Filmen bestätigt. Die exakte Struktur dieser Phase war zunächst unbekannt und wurde erst durch resonante Röntgenstreuung zweifelsfrei geklärt [Lev97, Mac98].

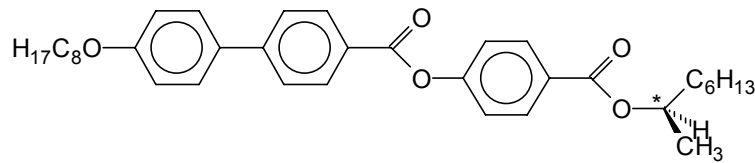


Abbildung 2.2.10: Struktur des chiralen antiferroelektrischen Flüssigkristalls (R) 4-(1-Methylheptyloxycarbonyl)phenyl-4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylat MHPOBC.

Durch den von Schicht zu Schicht alternierenden Tiltwinkel (Azimuthalwinkel ändert sich um 180°) kompensieren sich die Polarisierungen der Schichten [Lev83, Gal91]. Charakteristisch ist ein monostabiles Schalten (Abbildung 2.2.11).

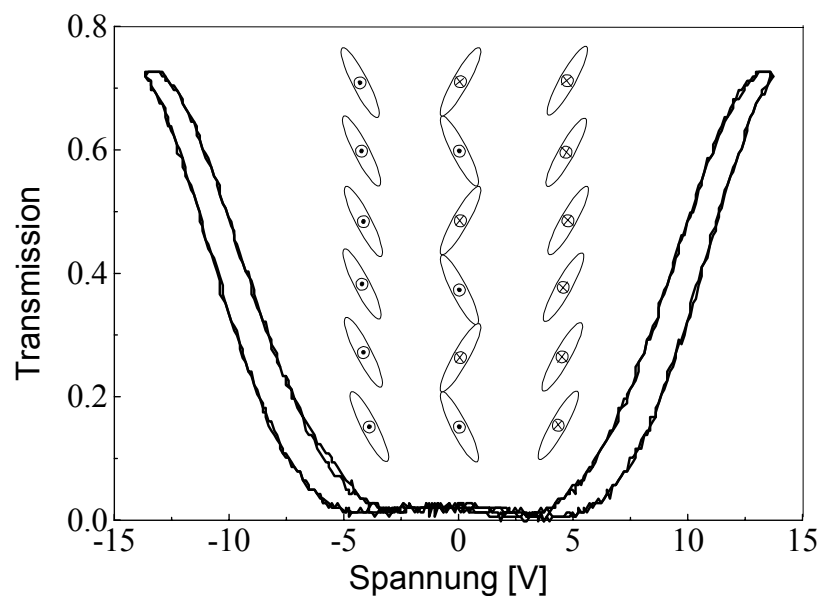


Abbildung 2.2.11: Optische Transmission des antiferroelektrischen Flüssigkristalls MH(Cl)PBBBC (siehe Kapitel 6.3) zwischen gekreuzten Polarisatoren in Abhängigkeit vom angelegten Feld und schematische Darstellung der molekularen Orientierungen innerhalb der Schichten für die drei Schaltzustände.

2.2.7 Die Sub-Phasen

Bei den Untersuchungen an *MHPOBC* [Gor89, Tak89] wurden die Phasen zwischen der SmA^* -Phase und der SmC_A^* -Phase nach ihrem Auftreten beim Abkühlen als Sub-Phasen SmC_α^* - SmC_β^* - SmC_γ^* klassifiziert. Bei weitergehender Charakterisierung der SmC_γ^* -Phase durch Mischungsuntersuchungen [Iso93] entdeckte man, daß die SmC_γ^* -Phase aus verschiedenen ferrielektrischen Phasen besteht, die von verschiedenen Autoren unterschiedlich benannt werden (z.B. als FI_1 , FI_2 oder FI_high , FI_low , FI_int oder $\text{SmC}_{\gamma 1}^*$, $\text{SmC}_{\gamma 2}^*$). Die im Rahmen dieser Arbeit auftretende ferrielektrische Phase wurde als SmC_γ^* -Phase bezeichnet. Die SmC_β^* -Phase ist identisch mit der ferroelektrischen SmC^* -Phase. Die SmC_α^* -Phase ist eine Kurzpitch-Phase, deren Pitch mit steigender Temperatur größer wird [Fuk94, Ueh97]. Zusätzlich kann noch eine antiferroelektrische SmC_AF^* -Phase zwischen der ferroelektrischen SmC^* -Phase und den ferrielektrischen Phasen auftreten. Hiermit ergibt sich als maximal mögliche Phasenabfolge [Fuk94]:

$$\text{SmC}_\text{A}^* - \text{SmC}_\gamma^* \text{ (bzw. } \text{FI}_\text{low} - \text{FI}_\text{int} - \text{FI}_\text{high}) - \text{SmC}_\text{AF}^* - \text{SmC}^* - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmA}^*$$

Die Phasensequenz ist stark von der Zelldicke abhängig. Dünne Zellen (starke Wechselwirkung mit den anisotropen Oberflächen) favorisieren im allgemeinen die Ausbildung einer ferroelektrischen Phase. In sehr dünnen Zellen ($d < 2 \mu\text{m}$) kann selbst die SmC_A^* -Phase zugunsten der SmC^* -Phase vollständig unterdrückt werden. Aktuelle theoretische Modelle der SmC_α^* - und SmC_γ^* -Phase postulieren helikale Strukturen mit geringer Periodizität (3,4,5.. Schichten), so z.B. das „short pitch model“ (SPM) [Pik99, Pik99a, Pik99b] und das „clock-model“ [Cep98, Zeks98]. Die SmC_AF^* -Phase wird meist als alternierend getiltete Phase mit doppelter Periodizität beschrieben ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ im Gegensatz zu $\uparrow\downarrow$ bei SmC_A^*) [Fuk94, Yam95, Lag99]. Mittels resonanter Röntgenstreuexperimente wurden erstmals solche Strukturen experimentell bestätigt [Lev97, Mac98]. Bei ausreichend hohem Feld gehen die ferrielektrischen Phasen in den geschalteten ferroelektrischen Zustand über [Iso93]. O'Sullivan et al. berichteten über eine Anomalie des Tiltwinkels in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld [Osu97].

2.3 Phasenübergänge und Landau-Theorie

Neben sprunghaften Phasenumwandlungen (z.B. kristallin-flüssig) ist auch ein kontinuierlicher Übergang zwischen den Phasen möglich, der mit einer Symmetrieänderung verknüpft ist. Wird bei der Phasenumwandlung zwischen zwei Kristallmodifikationen das komplette Gitter umgebaut, so liegt ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Ändert sich nur ein Ordnungsparameter, bleibt somit das System ansonsten unverändert, kann ein Phasenübergang zweiter Ordnung auftreten. Zur Beschreibung dieser Vorgänge führte Landau den Ordnungsparameter Θ ein, der sich kontinuierlich ändert und am Phasenumwandlungspunkt verschwindet [Lan27, Lan79]. Die freie Energiedichte F läßt sich dann beschreiben als (2.3.1).

$$F = F_0 + a\Theta^2 + b\Theta^4 + c\Theta^6 + \dots \quad (2.3.1)$$

F_0 ist dabei keine Funktion des Ordnungsparameters Θ und stellt die Abhängigkeit der freien Energiedichte F von allen sonstigen Größen (Druck, Temperatur usw.) dar. Aus Symmetriegründen kann es hierbei keine ungeraden Potenzen von Θ geben ($F(\Theta)=F(-\Theta)$).

Je nach Größe und Vorzeichen der einzelnen Parameter kann es zu einem Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung kommen, wobei die Parameter im allgemeinen von der Temperatur abhängen. Zur Beschreibung des Phasenüberganges SmC/SmA wird der Parameter a so gewählt, daß er bei der Temperatur des Phasenüberganges T_C sein Vorzeichen wechselt (2.3.2).

$$a = \alpha(T - T_C) \quad (2.3.2)$$

Sind alle drei Parameter (α , b und c) positiv, so beobachtet man im Rahmen dieses einfachen Modells einen Phasenübergang 2. Ordnung, ist der Parameter b negativ, so tritt ein Phasenübergang 1. Ordnung auf. Die Abbildungen 2.3.1 und 2.3.2 zeigen den Unterschied im theoretischen Verlauf der freien Energiedichte für einen Phasenübergang 1. und 2. Ordnung im Rahmen der Landau-Theorie.

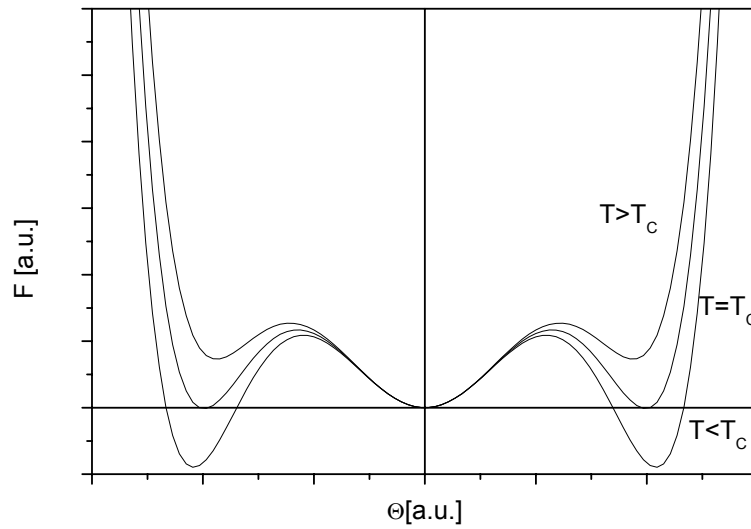


Abbildung 2.3.1: Freie Energiedichte F als Funktion des Ordnungsparameters Θ für einen Phasenübergang 1. Ordnung.

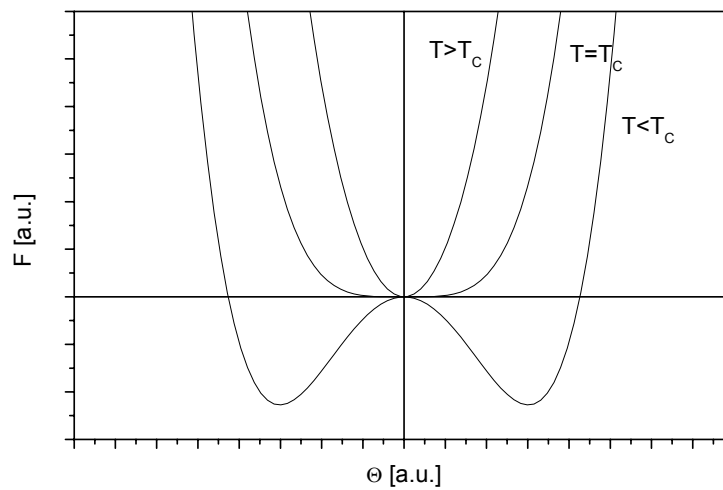


Abbildung 2.3.2: Freie Energiedichte F als Funktion des Ordnungsparameters Θ für einen Phasenübergang 2. Ordnung.

2.3.1 Landau-Theorie der helikalen SmC*-Phase

Seit 1978 wird die Landau-Theorie zur phänomenologischen Beschreibung der Phasenumwandlung SmA*/SmC* verwendet [Bli78, Pik78]. Hierbei werden die beiden zweidimensionalen Ordnungsparameter ξ und \mathbf{P} eingesetzt. Der primäre Ordnungsparameter ξ ($\xi = \xi_x \mathbf{x} + \xi_y \mathbf{y}$) ist die Projektion des Direktors auf die Schichtebene, der sekundäre Ordnungsparameter \mathbf{P} ($\mathbf{P} = P_x \mathbf{x} + P_y \mathbf{y}$) ist die Projektion der Polarisierung auf die Schichtebene. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur (in der SmA*-Phase) müssen beide Ordnungsparameter den Wert Null besitzen, darunter einen von Null verschiedenen Wert.

$$\begin{aligned} \xi_x &= \Theta_0 \cos(q_0 z), & \xi_y &= \Theta_0 \sin(q_0 z) \\ P_x &= -P_0 \sin(q_0 z), & P_y &= P_0 \cos(q_0 z) \end{aligned} \quad \text{mit } q = \frac{2\pi}{p} \quad (2.3.3)$$

Die Ganghöhe der Helix (pitch) ist p ; q ist der entsprechende Wellenvektor. Für die freie Energiedichte einer helikalen SmC*-Phase ergibt sich Gleichung (2.3.4):

$$\begin{aligned} F(z) &= \frac{1}{2} a (\xi_x^2 + \xi_y^2) + \frac{1}{4} b (\xi_x^2 + \xi_y^2)^2 - \Lambda \left(\xi_x \frac{\partial \xi_y}{\partial z} - \xi_y \frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right) \\ &+ \frac{1}{2} K_{33} \left\{ \left(\frac{\partial \xi_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2\epsilon} (P_x^2 + P_y^2) \\ &- \mu \left(P_x \frac{\partial \xi_x}{\partial z} - P_y \frac{\partial \xi_y}{\partial z} \right) + C (P_x \xi_x - P_y \xi_y) \end{aligned} \quad (2.3.4)$$

Der Koeffizient b wird als positiv und temperaturunabhängig angenommen. Λ ist der Lifschitz-Term, der die helikale Überstruktur beschreibt, K_{33} der (twist-)elastische Modul. Die mit μ und C beginnenden Terme beschreiben die flexoelektrische bzw. piezoelektrische Kopplung zwischen Tiltwinkel und Polarisierung.

Durch eine Energieminimierung von Gleichung (2.3.4) lassen sich die Beziehungen (2.3.5)-(2.3.9) erhalten. Aus Gleichung (2.3.5) erkennt man, daß sich die Phasenumwandlungstemperatur chiraler helikaler Phasen (T_C) von der razemischer Mischungen (T_0) unterscheidet. Die helikale Ganghöhe p wird in dieser Theorie als temperaturunabhängig angenommen (2.3.6). Weiterhin liefert die Energieminimierung Aussagen über die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels (2.3.7) und der spontanen Polarisation (2.3.8) in der SmC*-Phase. Für beide Parameter sowie für die zur Unterdrückung der helikalen Überstruktur notwendige Spannung (2.3.9) werden quadratwurzelartige Proportionalitäten vorhergesagt.

$$T_C = T_0 + \frac{1}{\alpha} \{ \varepsilon C^2 + (K_{33} - \varepsilon \mu^2) q_0^2 \} \quad (2.3.5)$$

$$p = \frac{2\pi(K_{33} - \varepsilon \mu^2)}{\Lambda + \varepsilon \mu C} \quad (2.3.6)$$

$$\Theta \propto (T_C - T)^\beta \quad \text{mit } \beta = 0.5 \quad (2.3.7)$$

$$P_s \propto \Theta \propto (T_C - T)^\beta \quad \text{mit } \beta = 0.5 \quad (2.3.8)$$

$$E_U \propto (T_C - T)^\beta \quad \text{mit } \beta = 0.5. \quad (2.3.9)$$

Speziell an den Gleichungen (2.3.6) - (2.3.9) werden einige Schwachpunkte der klassischen Landau-Entwicklung deutlich. Gleichung (2.3.6) zufolge sollte die Ganghöhe der helikalen Überstruktur temperaturunabhängig sein, dies ist allerdings in realen Systemen nicht der Fall. Tatsächlich beobachtet man experimentell zunächst eine leichte Zunahme des Pitches, nahe des Phasenüberganges aber eine drastische Abnahme [Mar81a, Dum86a]. Die in Gleichung (2.3.8) postulierte Proportionalität von Polarisation und Tiltwinkel wurde experimentell in den allermeisten Fällen nicht beobachtet [Dum86]. Sie ist nur für einige wenige Ausnahmen [Mar92] erfüllt.

2.4 Dielektrische Eigenschaften

2.4.1 Allgemeines zu Dielektrika

Bringt man einen Isolator zwischen zwei Kondensatorplatten, so erhöht sich die Kapazität des Kondensators. Als Dielektrizitätskonstante ϵ des Isolators bezeichnet man das Verhältnis der Kapazität des Kondensators mit diesem Isolator C zu der Kapazität des leeren Plattenkondensators C_{vak} (2.4.1).

$$\epsilon = \frac{C}{C_{vak}} \quad (2.4.1)$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ ist dimensionslos. Die Kapazität eines materiegefüllten planparallelen Kondensators ergibt sich zu (2.4.2):

$$C = \epsilon_o \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.4.2)$$

A ist die Fläche, d der Plattenabstand des Kondensators und ϵ_o die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Der Grund für den Anstieg der Kapazität muß von Ladungen herrühren, die sich auf den zu den Kondensatorplatten gerichteten Oberflächen des Dielektrikums befinden und ein Gegenfeld aufbauen. Die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} ist hierbei durch ϵ als Tensor 2. Stufe direkt mit dem äußeren elektrischen Feld \mathbf{E} verknüpft (2.4.3).

$$\mathbf{D} = \epsilon_o \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_o \mathbf{E} + \mathbf{P} = (1 + \chi) \epsilon_o \mathbf{E} \quad (2.4.3)$$

Das Dipolmoment pro Volumeneinheit wird Polarisation \mathbf{P} genannt. Oft wird zusätzlich noch die dielektrische Suszeptibilität χ eingeführt. Die Polarisation setzt sich dabei aus drei Teilen zusammen, den Beiträgen der Elektronen \mathbf{P}_{elek} , der Dipole \mathbf{P}_{μ} und der Atomkerne \mathbf{P}_{ion} (2.4.4).

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\mu} + \mathbf{P}_{\text{elek}} \quad (2.4.4)$$

Die Beiträge der Atome und Elektronen lassen sich durch die Einführung einer Polarisierbarkeit α zu \mathbf{P}_{α} zusammenfassen. Die Polarisierbarkeit α eines Moleküls ist durch das Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ definiert, welches ein lokales elektrisches Feld $\mathbf{E}_{\text{lokal}}$ am Molekül erzeugt (2.4.5).

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_{\text{lokal}} \quad (2.4.5)$$

2.4.2 Dielektrizitätskonstante isotroper Systeme

Für isotrope Systeme lassen sich die makroskopischen Polarisationsbeträge über molekulare Eigenschaften wie dem Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ und der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ beschreiben (2.4.6).

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\alpha} &= N \cdot \bar{\alpha} \mathbf{E}_{\alpha} \\ \mathbf{P}_{\mu} &= \frac{N\mu^2}{3kT} \mathbf{E}_d \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Hierbei ist kT die thermische Energie und \mathbf{E}_d das orientierende Feld, welches für die Ausrichtung der permanenten Dipole verantwortlich ist. \mathbf{E}_{α} ist das Feld, das auf die Polarisierbarkeit wirkt. Onsager berechnete diese Felder, indem er sog. Hohlraumfaktoren einführte [Ons36].

Dies führte zur bekannten Debye-Gleichung (2.4.7), welche die Dielektrizitätskonstante mit der mittleren Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ und dem molekularen Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ verknüpft.

$$(\varepsilon - 1) = \frac{NFh}{\varepsilon_0} \left[\bar{\alpha} + \frac{\mu^2 F}{3k_B T} \right] \quad (2.4.7)$$

[0]

F und h sind Rückwirkungsfaktor und Hohlraumfaktor, die die feldabhängige Wechselwirkung des Moleküls mit seiner Umgebung beschreibt. N ist die Anzahldichte. Für eine isotrope Flüssigkeit ergeben sich die internen Feldfaktoren zu:

$$F = (1 - \bar{\alpha}f)^{-1} \quad \text{und} \quad f = \frac{2(\varepsilon - 1)}{4\pi\varepsilon_0 a^3 (2\varepsilon + 1)} \quad h = \frac{2\varepsilon}{(2\varepsilon + 1)} \quad (2.4.8)$$

Hierbei ist a der Radius des Hohlraumes, der das Molekül beherbergt. Die Lorenz-Gleichung (2.4.9) verbindet die Polarisierbarkeit α mit dem Brechungsindex n :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \alpha \quad (2.4.9)$$

Damit läßt sich Gleichung (2.4.7) in die Onsager Beziehung (2.4.10) überführen [Böt78]:

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2.4.10)$$

Diese Gleichung ermöglicht es, molekulare Dipolmomente aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten zu erhalten, vorausgesetzt, die Dichte und der Brechungsindex sind bekannt.

Eine lokale Korrelation der Dipolmomente μ kann durch die Einführung des Kirkwood-Korrelationsfaktors g_1 berücksichtigt werden.

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eff}}^2 &= g_1 \mu^2 & (2.4.11) \\ g_1 &= 1 + V^{-1} \int G_1(r) dr \\ G_1(r) &= \frac{\langle \mu_i(0) \mu_i(r) \rangle}{\langle \mu_i(0) \mu_i(0) \rangle}\end{aligned}$$

Für verschwindende Korrelation ist g_1 gleich 1 und $\mu_{\text{eff}} = \mu$. Eine antiferroelektrische lokale Ordnung zeichnet sich durch Werte kleiner 1, eine ferroelektrische lokale Ordnung durch Werte größer 1, aus.

2.4.3 Dielektrizitätskonstante anisotroper Systeme

In geordneten oder teilgeordneten Substanzen (z.B. Flüssigkristallen) ist die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\alpha\beta}$ ein Tensor 2. Stufe. Die dielektrische Suszeptibilität $\chi_{\alpha\beta}$ verknüpft die induzierte Polarisation \mathbf{P} mit dem angelegten Feld \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \mathbf{E} = \epsilon_0 \chi_{\alpha\beta} \mathbf{E} \quad (2.4.12)$$

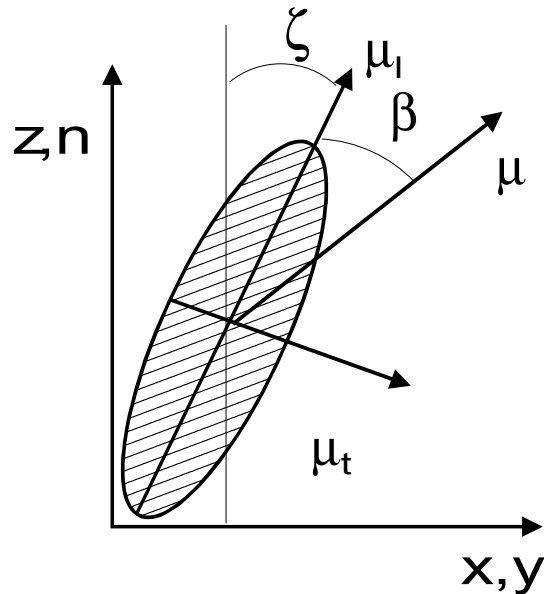
Die Zahl der unabhängigen Komponenten des Tensors hängt von der Symmetrie der flüssigkristallinen Phase ab. Die Frequenzabhängigkeit von $\epsilon_{\alpha\beta}$ ist auch ein Tensor. Zur Messung der statischen Dielektrizitätskonstanten muß man auf eine geeignete Frequenzwahl achten. In der isotropen Phase kleiner Moleküle tritt eine Frequenzabhängigkeit von ϵ erst oberhalb von 100 MHz auf. Bei Flüssigkristallen kann es aber notwendig sein, unterhalb von 1 kHz zu messen, um die tatsächliche statische Dielektrizitätskonstante zu ermitteln. Polymere Flüssigkristalle können Relaxationen bei noch niedrigeren Frequenzen (teilweise im Sub-Hz-Bereich) aufweisen.

2.4.3.1 Nematische Phase

In der nematischen Phase kann es aus Symmetriegründen nur zwei voneinander unabhängige Komponenten (senkrecht und parallel zum Direktor) des Dielektrizitätstensors geben (die in lyotropen Systemen aufzufindenden biaxialen Nematen besitzen natürlich drei verschiedene Komponenten). In Abbildung 2.4.1 ist die Ausrichtung eines Moleküls zum Direktor \mathbf{n} dargestellt. Den Winkel der Längsachse zum Direktor bezeichnet man als Neigewinkel ζ . Der Winkel zwischen dem Gesamtdipolmoment und der Längsachse ist β .

Abbildung 2.4.1:

Schematische Darstellung molekularer Dipolmomente. \mathbf{n} Direktor, ζ Neigewinkel, $\boldsymbol{\mu}$ Gesamtdipolmoment, β Winkel zwischen Direktor und Dipolmoment, $\boldsymbol{\mu}_t$ transversale Dipolmomentkomponente, $\boldsymbol{\mu}_l$ longitudinale Dipolmomentkomponente.



Die effektiven Dipolmomente in beiden Hauptrichtungen (parallel und senkrecht zum Direktor) lassen sich aus einfachen geometrischen Betrachtungen unter Berücksichtigung des Ordnungsparameters S berechnen (2.4.13).

$$\begin{aligned}\mu_{\perp eff}^2 &= \mu^2 \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \\ \mu_{\parallel eff}^2 &= \mu^2 [1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S]\end{aligned}\tag{2.4.13}$$

Spaltet man das Dipolmoment in zwei Komponenten auf, parallel (longitudinal) $\boldsymbol{\mu}_l$ und senkrecht (transversal) $\boldsymbol{\mu}_t$ zur Moleküllängsachse, ergeben sich (2.4.14):

$$\begin{aligned}
 [\mu_{eff}^{\parallel}]^2 &= \frac{1}{3} [\mu_l^2 (1 + 2S) + \mu_t^2 (1 - S)] \\
 [\mu_{eff}^{\perp}]^2 &= \frac{1}{3} \left[\mu_l^2 (1 - S) + \mu_t^2 \left(1 + \frac{1}{2}S\right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.4.14}$$

Eine paarweise Dipol-Dipol Wechselwirkung kann wieder durch die Einführung des Kirkwood-Korrelationsfaktors g_1 (2.4.15) berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
 g_1^i &= 1 + V^{-1} \int G_1^i(r) dr \\
 G_1^i(r) &= \frac{\langle \mu_i(0) \mu_i(r) \rangle}{\langle \mu_i(0) \mu_i(0) \rangle} \quad \text{mit } i=(\perp, \parallel)
 \end{aligned}
 \tag{2.4.15}$$

g bestimmt das Ausmaß, in welcher die Projektion der molekularen Dipole mit den prinzipiellen Achsen korrelieren. Für die statische Dielektrizitätskonstante ergeben sich dann die sogenannten Maier-Meier Gleichungen [Mai61]:

$$\begin{aligned}
 (\epsilon_{\perp} - 1) &= \frac{NFh}{\epsilon_0} \left[\bar{\alpha} + \frac{1}{3} \Delta\alpha S + \frac{g_1^{\perp} \mu^2 F}{3k_B T} \left[1 + \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right] \\
 (\epsilon_{\parallel} - 1) &= \frac{NFh}{\epsilon_0} \left[\bar{\alpha} + \frac{2}{3} \Delta\alpha S + \frac{g_1^{\parallel} \mu^2 F}{3k_B T} \left[1 - (1 - 3 \cos^2 \beta) S \right] \right]
 \end{aligned}
 \tag{2.4.16}$$

Die mittlere Polarisierbarkeit ist $\bar{\alpha}$, $\Delta\alpha$ ist die Differenz der Polarisierbarkeiten ($\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_t$).

Zur Vereinfachung werden die Terme mit den Polarisierbarkeiten oft durch ϵ_∞ oder die Brechungsindices ersetzt. Mit den transversalen und longitudinalen Dipolmomenten ergeben sich folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}(\epsilon_\perp - \epsilon_{\perp\infty}) &= \frac{NF^2 h g_1^\perp}{3k_B T \epsilon_0} \left[\mu_t^2 (1-S) + \mu_l^2 \left(1 + \frac{1}{2}S\right) \right] \\(\epsilon_\parallel - \epsilon_{\parallel\infty}) &= \frac{NF^2 h g_1^\parallel}{3k_B T \epsilon_0} \left[\mu_l^2 (1+2S) + \mu_t^2 (1-S) \right]\end{aligned}\quad (2.4.17)$$

Hierbei wurde angenommen, daß die mittlere Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon} = \frac{1}{3}(2\epsilon_\perp + \epsilon_\parallel)$ unabhängig vom Ordnungsparameter S ist. Abgesehen von Dichteänderungen soll die mittlere Dielektrizitätskonstante stetig durch alle flüssigkristallinen Phasen sein. Diese Voraussetzungen sind nicht immer erfüllt. Gerade für stark polare Mesogene zeigen sich ausgeprägte Änderungen von $\bar{\epsilon}$ am Phasenübergang. Für isotrope Fluide ($S = 0$) gehen die Maier-Meier Funktionen (2.4.16) [Mai69] in die Onsager-Funktionen über. Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ ergibt sich (bei $g_\perp = g_\parallel$) aus der Differenz der beiden Dielektrizitätskonstanten zu:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_\parallel - \epsilon_\perp = \frac{NFh}{\epsilon_0} \left[\Delta\bar{\alpha} - \mu^2 \frac{F}{2kT} (1 - 3\cos^2 \beta) \right] S \quad (2.4.18)$$

Für β -Werte kleiner 54.7° ist der dipolare Term positiv, während er für größere Winkel negativ wird. Dies kann zu einer negativen dielektrischen Anisotropie führen. Bei besonderen Kombinationen der molekularen Eigenschaften kann sich die Polarisationsanisotropie und der Dipolterm bei einer bestimmten Temperatur sogar kompensieren. So zeigen einige fluorierte Cyclohexyl-ethanyl-biphenyl-Verbindungen eine Änderung des Vorzeichens der dielektrischen Anisotropie [Dun86]. Durch temperaturabhängige Messungen von ϵ_\perp und (oder) ϵ_\parallel sind (bei bekanntem Dipolmoment, Dichte und Polarisierbarkeit) der Ordnungsparameter S und der Korrelationsfaktor g zugänglich [Jad99].

2.4.3.2 Smektische Phasen

Experimentell findet man Änderungen der einzelnen Dielektrizitätskomponenten bei Phasenübergängen nematisch/smektisch und smektisch/smektisch. Diese Änderungen können auf eine unterschiedliche molekulare Orientierung zurückgeführt werden. Für uniaxiale smektische Phasen kann man die Maier-Meier Gleichungen (2.4.16) verwenden. Die Schichtstruktur hat einen Einfluß auf die internen Feldfaktoren und die kurzreichweitige Dipol-Dipol Wechselwirkung. Für stark polare Mesogene kann die Dipol-Dipol Assoziation einen wichtigen Teil der physikalischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Phasen darstellen. Dielektrische Untersuchungen wurden schon an verschiedenen smektischen Phasen (SmA_1 , SmA_2 , $\text{Sm}\tilde{\text{A}}$) durchgeführt, die sich nur in einer unterschiedlichen Dipol-Dipol Organisation unterscheiden [Dru83]. Biaxiale smektische Phasen müssen mit drei unabhängigen Komponenten des Dielektrizitätstensors beschrieben werden.

2.4.4 Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten

Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ist ein weiteres Charakteristikum eines Materials. Eine Komplikation bei jedem zeitabhängigen Signal ist, daß es nicht in-Phase mit dem äußeren Feld sein muß. Demnach muß sowohl die Amplitude als auch die Phase der induzierten Polarisation gemessen werden. Ein gängiger Weg ist die komplexe Notation mit ϵ' , dem Realteil bzw. der in-Phase Komponente, und ϵ'' , dem Imaginärteil und der um 90° phasenverschobenen Komponente der Dielektrizitätskonstanten:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.4.19)$$

2.4.4.1 Isotrope Systeme

Die effektive Reaktion des Moleküls auf das alternierende Feld kann durch folgende komplexe Dielektrizitätskonstanten beschrieben werden, wenn man eine einzelne Molekül-Dipol-Relaxation (Debye-Relaxation) voraussetzt:

$$\begin{aligned}\varepsilon^*(\omega) - 1 &= (1 + i\omega\tau)^{-1} \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T} \\ \Delta\varepsilon = \varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty) &= \frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 k_B T}\end{aligned}\tag{2.4.20}$$

In realen Systemen können Fluktuationen der lokalen Struktur, der Moleküle oder der Umgebung zu einer Verteilung der Relaxationszeiten um den Debye-Wert führen. Solche Systeme lassen sich mit semi-empirischen Funktionen (wie z.B. der von Cole-Cole (2.4.21)) beschreiben (siehe Kapitel 2.5):

$$\varepsilon^*(\omega) - 1 = \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})}\tag{2.4.21}$$

α bezeichnet man dabei als Verbreiterungsparameter.

2.4.4.2 Anisotrope Systeme

Für ein stabförmiges Molekül (calamitisch) in einer uniaxialen Phase lassen sich die Dipol-Zeit-Korrelationsfunktionen $C_i(t)$ (2.4.22) in zwei Teile, parallel und senkrecht zum Direktor, aufspalten (Gleichungen (2.4.23) und (2.4.24) [Ara88, Koz91, Mar71, Nor73]).

$$C_i(t) = \frac{\langle \mu_i(0) \mu_i(t) \rangle}{\langle \mu_i(0) \mu_i(0) \rangle} \quad (2.4.22)$$

$$C_{\parallel}(t) = \frac{1}{3\mu_0^2} \left[\mu_l^2 (1 + 2S) \phi_{00}(t) + \mu_t^2 (1 - S) \phi_{01}(t) \right] \quad (2.4.23)$$

$$C_{\perp}(t) = \frac{1}{3\mu_0^2} \left[\mu_l^2 (1 - S) \phi_{10}(t) + \mu_t^2 \left(1 + \frac{1}{2}S\right) \phi_{11}(t) \right] \quad (2.4.24)$$

$\phi_{kl}(t)$ beschreibt die Zeitabhängigkeit der verschiedenen Winkelfunktionen der unterschiedlichen Relaxationsmoden des molekularen Dipols in einer anisotropen Umgebung. Im Rotationsdiffusionsmodell kann jedem $\phi_{kl}(t)$ eine Rotationsmode zugeordnet werden [Nor73, Att86]. So entspricht $\phi_{00}(t)$ beispielsweise der Rotation um die kurze Achse und $\phi_{01}(t)$ der Rotation um die Moleküllängsachse. $\phi_{11}(t)$ und $\phi_{10}(t)$ stellen Präzessions- oder Taumelbewegungen dar. In Abbildung 2.4.2 sind die möglichen molekularen Rotationsmoden zusammengefaßt. Unter der Annahme eines nematischen Potentials nach Humphries [Hum72] sollten die charakteristischen Frequenzen der Rotationsmoden in folgender Reihenfolge auftreten: $\omega_{00} \ll \omega_{10} \cong \omega_{11} < \omega_{01}$. Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie kann experimentell nur der Relaxationsprozess um die kurze Molekülachse $\phi_{00}(t)$ eindeutig von den anderen Relaxationsprozessen getrennt werden, da das nematische Potential hier zu einem drastischen Absinken der Relaxationsfrequenz führt. Die fouriertransformierten Größen der Dipol-Zeit-Korrelationsfunktionen werden in der Frequenzdomäne gemessen und ausgewertet. Hiermit ergeben sich die Beziehungen (2.4.25):

$$\varepsilon_a^*(\omega) = \varepsilon_a(\infty) + \sum_k \frac{A_{a,k}}{(1 + i\omega\tau_{a,k})^{(1-\alpha_{a,k})}}, \quad a = \parallel, \perp; k = 0, 1 \quad (2.4.25)$$

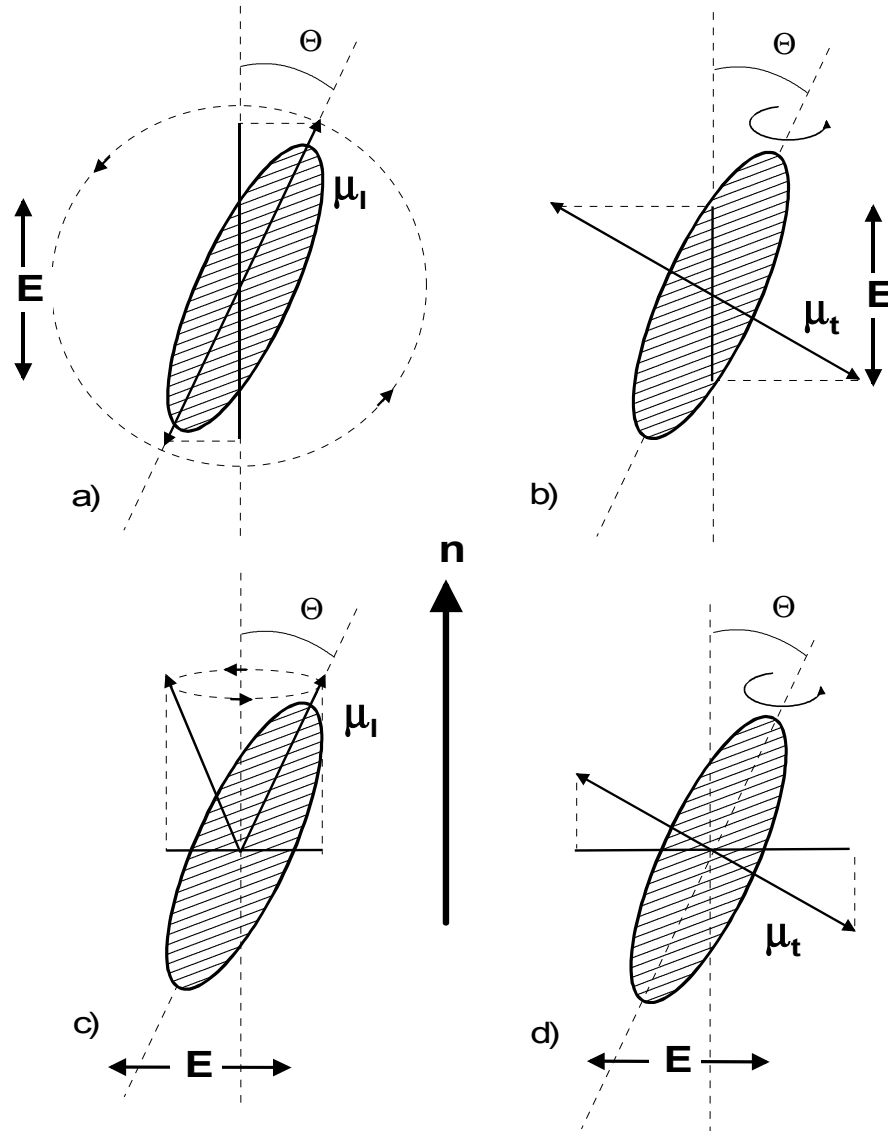


Abbildung 2.4.2: Molekulare Rotationsmoden parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zum Direktor \mathbf{n} . a) Rotation um die kurze Achse ϕ_{00} , b) Rotation um die lange Achse ϕ_{01} , c) und d) Präzessionsbewegungen ϕ_{10} und ϕ_{11} .

Die Relaxationszeit τ_{ij} hängt vom angenommenen nematischen Pseudopotential und der Anisotropie der Diffusionskonstanten D_{\parallel} und D_{\perp} ab. Wenn D_{\parallel} und D_{\perp} identisch sind, fallen $\phi_{01}(t)$ und $\phi_{10}(t)$ zusammen. Dieses einfache Modell beschreibt die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsprozesse der meisten nematischen Flüssigkristalle sehr gut. Nur die Relaxationsprozesse $\phi_{10}(t)$ und $\phi_{11}(t)$ lassen sich nicht separieren. Meist sind die molekularen Relaxationsprozesse bei hohen Frequenzen verbreitert im Vergleich zu den niederfrequenten molekularen Prozessen.

Da die Rotationsdiffusion ein aktivierter Prozeß ist, kann die Relaxationszeit durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$\tau = A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.4.26)$$

Nach dieser Gleichung wäre zu erwarten, daß die Aktivierungsenergien höhergeordneter Phasen größer sind als in niedergeordneten Phasen. Experimentell findet man aber oft, daß die Aktivierungsenergie der Rotation um die kurze Achse in der SmA-Phase geringer ist als die in der nematischen Phase. Dabei ist zu beachten, daß die Relaxationen bei Frequenzen im kHz und MHz-Bereich immer als Einzel-Molekül-Relaxationen aufgefaßt werden. Mit spektroskopischen Methoden (NMR, EPR) wird oft eine Relaxationszeit von 10^{-9} - 10^{-10} s sowohl in der isotropen, nematischen als auch den smektischen Phasen gemessen. So wurde z.B. an MBBA (Abbildung 2.1.1) mittels dielektrischer Spektroskopie [Ron74, Mos77] Relaxationszeiten in der nematischen Phase bestimmt, die fast zwei Größenordnungen länger waren als die mittels H^1 -NMR [Pin69], D^2 -NMR [Don78] und C^{13} -NMR [Och81] ermittelten Relaxationszeiten. Die EPR-Spektroskopie kommt bei der Untersuchung von mesogenen Nitrosyl-Radikalen [Mei80] zu ähnlichen Ergebnissen. Die dielektrischen Relaxationen im kHz- und MHz-Bereich rühren also von kollektiven molekularen Bewegungen her. Trotzdem sind die oben erwähnten Modelle und Gleichungen (z.B. Gleichung (2.4.25)) nützlich für die Analyse und den Vergleich verschiedener Materialien.

2.5 Dielektrische Spektroskopie

Zur Untersuchung von Relaxationsprozessen in dielektrischen Medien hat sich die dielektrische Spektroskopie etabliert. Die Relaxation ist dabei eine verspätete Reaktion (hier die Polarisation) auf einen stimulierenden Vorgang (hier ein elektrisches Feld). Der Zeitunterschied zwischen angelegtem Feld und Polarisation hat einen irreversiblen Energieverlust (in Wärme) zur Folge [Dan67, Böt78]. Als Ersatzschaltbild für den Probenkondensator ist das Schaltbild in Abbildung 2.5.1 geeignet. Der ohmsche Widerstand R_p repräsentiert dabei die geringe Gleichspannungsleitfähigkeit.

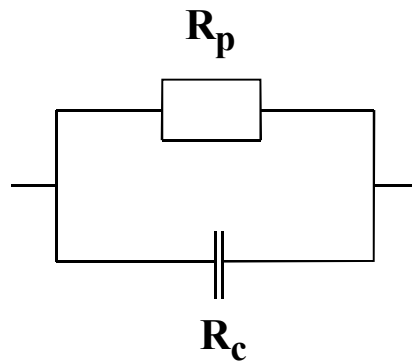


Abbildung 2.5.1: Ersatzschaltbild der Meßzelle.

Eine Sinusfunktion läßt sich als eine Komponente einer Kreisbewegung darstellen. Die resultierenden Ströme oder Wechselstromwiderstände lassen sich bequem an einem Zeigerdiagramm verstehen. Der ohmsche Widerstand R_p weist keine Phasenverschiebung auf, er hat in der Abbildung 2.5.2 nur einen realen Anteil. Der kapazitive Widerstand R_c besitzt nach Gleichung (2.5.1) eine Phasenverschiebung von genau 90° , damit ist er vollständig imaginär.

$$R_c = \frac{U}{I} = \frac{U}{\dot{Q}} = \frac{U}{C} \frac{dt}{dU} = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.5.1)$$

Der gesamte Stromfluß I_z durch diese Schaltung resultiert aus der vektoriellen Summe der beiden Ströme I_R und I_C durch die Widerstände R_p und R_c (Abbildung 2.5.2). Daraus läßt sich der Scheinwiderstand Z (Impedanz) nach Gleichung (2.5.2) berechnen.

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C + 1/R_p} \quad (2.5.2)$$

Die Phasenverschiebung $\tan \delta$ ist wie folgt definiert:

$$\tan \delta = (\omega C R_p)^{-1} \quad (2.5.3)$$

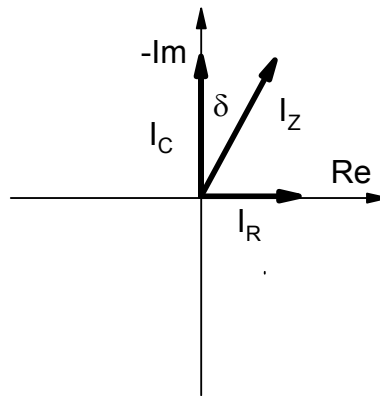


Abbildung 2.5.2: Impedanz Z im komplexen Phasenraum.

Aus der komplexen Impedanz läßt sich eine komplexe Kapazität bestimmen, aus der sich wiederum die komplexe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$) ermitteln läßt. Der reale Anteil ergibt sich aus Gleichung (2.5.4).

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (2.5.4)$$

Da die Phasenverschiebung auch durch Gleichung (2.5.5) ausgedrückt werden kann, läßt sich damit der imaginäre Teil der Dielektrizitätskonstanten bestimmen.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \Rightarrow \epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (2.5.5)$$

2.5.1 Debye-Modell für eine einzelne Relaxation

Nach Debye (s. Kapitel 2.4) [Deb45] ergibt sich das Frequenzverhalten von ε^* für eine Einzelrelaxation (Gleichung (2.5.6)). ε_0 ist die statische Dielektrizitätskonstante (null Hertz), ε_∞ beschreibt ε bei unendlich hoher Frequenz.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad (2.5.6)$$

Die komplexe Dielektrizitätskonstante kann nun in einen Realteil ε' und einen Imaginärteil ε'' aufgespalten werden (Gleichungen (2.5.7) und (2.5.8)).

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.5.7)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.5.8)$$

Abbildung 2.5.3 zeigt schematisch die graphische Darstellung des Real- und des Imaginärteils einer Debye-Relaxationsfunktion nach (2.5.7) und (2.5.8).

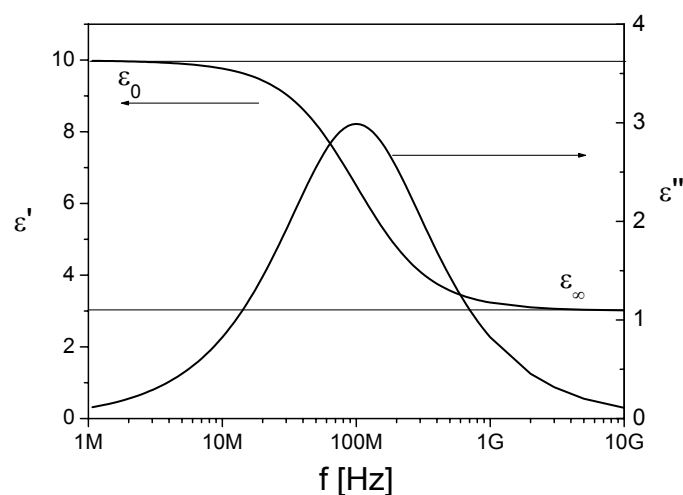


Abbildung 2.5.3: Frequenzverhalten von ε' und ε'' nach Debye.

Die Differenz ($\epsilon_0 - \epsilon_\infty$) wird als Relaxationsstärke bezeichnet und häufig durch $\Delta\epsilon$ abgekürzt. Sie sollte aber nicht mit der dielektrischen Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) verwechselt werden. Der Wert von ϵ_{\parallel} kennzeichnet hierbei die Komponente parallel und der Wert von ϵ_{\perp} die Komponente senkrecht zum Direktor. Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten weist ein Maximum bei $\epsilon''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2 = \Delta\epsilon/2$, d.h. genau am Wendepunkt des Realteils, auf. Es gelten sogenannte Dispersionsrelationen, d.h. ϵ ist schon durch den Real- oder Imaginärteil bestimmt. Diese Dispersionsrelationen werden auch Kramers-Kronig-Relationen [Kro26] genannt.

2.5.2 Modelle für eine Relaxationszeitverteilung

Meist hat man es nicht mit einer einzelnen Relaxation zu tun, sondern es liegt eine Verteilung der Relaxationszeiten vor. Semi-empirische Funktionen basierend auf dem Debye-Modell wurden von Cole und Cole [Col41] sowie Havriliak und Negami [Hav66, Hav67] entwickelt.

2.5.2.1 Die Cole - Cole - Funktion

Um eine symmetrische Verbreiterung dieser Verteilung zu beschreiben, führten K. S. Cole und R. H. Cole [Col41] einen zusätzlichen Verbreiterungsparameter α ein (2.5.9).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.5.9)$$

Auch hier läßt sich die komplexe Dielektrizitätskonstante wieder in einen realen und einen imaginären Teil aufspalten (Gleichungen (2.5.10) und (2.5.11)).

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.5.10)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.5.11)$$

Dabei kann α die Werte von null bis eins annehmen, wobei die Cole-Cole-Funktion für $\alpha=0$ in eine Debye-Funktion übergeht. Die Auftragung von ε'' gegen ε' in der komplexen Ebene, der sog. Cole-Cole-Plot, ist in Abbildung 2.5.4 für eine Cole-Cole-Funktion und als Vergleich auch für eine Debye-Funktion exemplarisch dargestellt. Dabei liegt für eine Debye-Relaxation der Mittelpunkt des Kreises auf der $\varepsilon''=0$ Achse, während er für eine verbreiterte Cole-Cole-Relaxation darunter liegt.

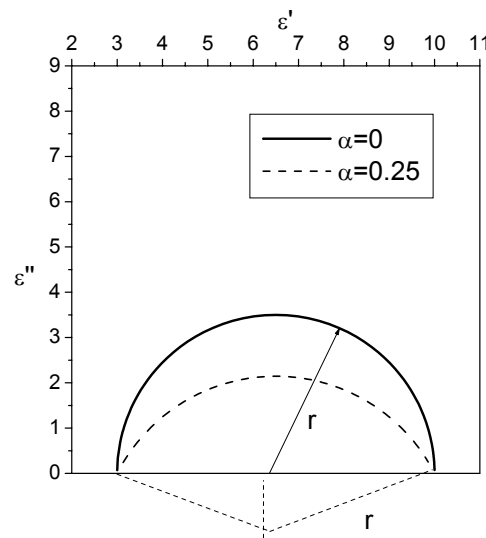


Abbildung 2.5.4: Cole-Cole-Funktion mit $\alpha = 0.25$ und Debye-Funktion ($\alpha = 0$).

In den Abbildungen 2.5.5 a) und b) ist der Einfluß des Verbreiterungsparameters α auf einige dielektrische Spektren des Real- ε' und Imaginärteils ε'' der Dielektrizitätskonstanten gezeigt.

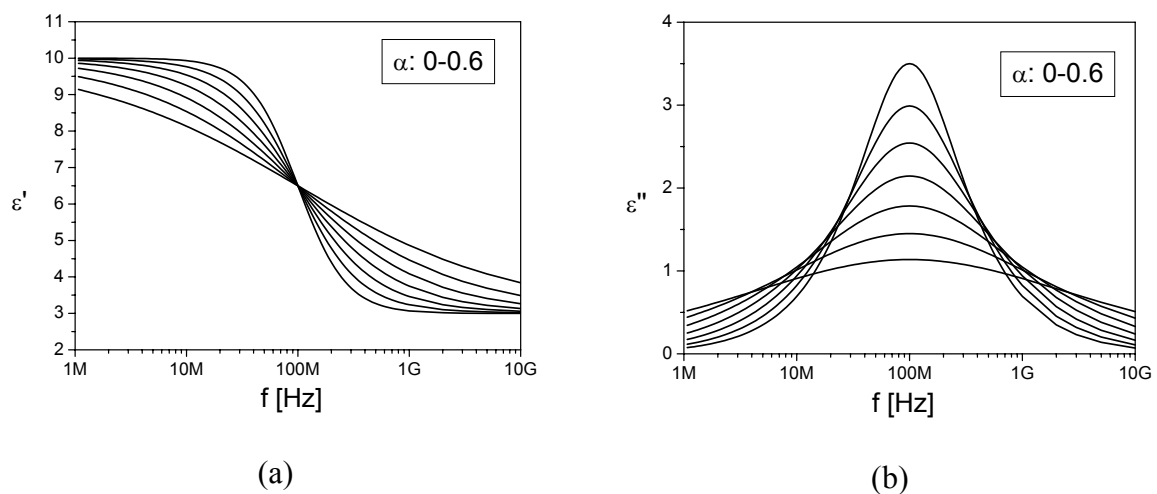


Abbildung 2.5.5: Berechnete Werte für (a) ε' und (b) ε'' als Funktion der Frequenz für verschiedene Verbreiterungsparameter α der Cole-Cole-Funktion nach Gleichung (2.5.9). Die breiteste Kurve entspricht dabei dem größten Wert $\alpha = 0.6$.

2.5.2.2 Die Havriliak - Negami - Funktion

Zur Beschreibung von asymmetrischen Verteilungsfunktionen haben S. Havriliak und S. Negami die Cole-Cole-Funktion um einen zusätzlichen Parameter, den Asymmetrieparameter β , erweitert [Hav66, Hav67]. Gleichung (2.5.12) zeigt die komplexe Havriliak-Negami-Funktion, die Gleichungen (2.5.13) und (2.5.14) ihre Aufspaltung in Real- und Imaginärteil.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (2.5.12)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\cos(\beta\varphi)}{(1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha})^{\beta/2}} \quad (2.5.13)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\sin(\beta\varphi)}{(1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha})^{\beta/2}} \quad (2.5.14)$$

In Abbildung 2.5.6 ist der Einfluß von β auf die dielektrischen Spektren des Imaginärteils der komplexen Dielektrizitätskonstanten bei $\alpha = 0$ dargestellt.

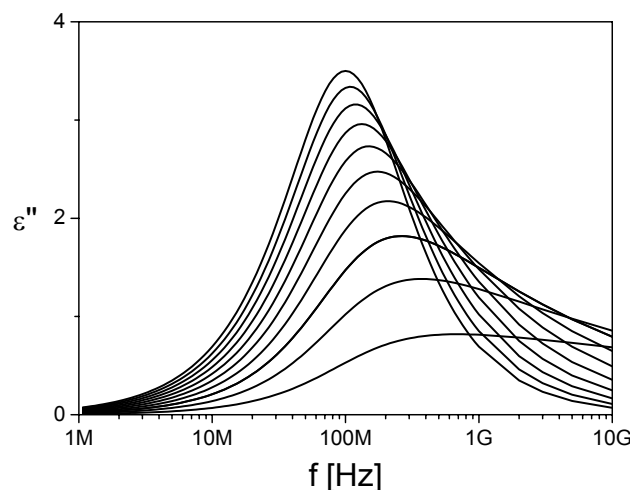


Abbildung 2.5.6: Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten ε'' nach Havriliak - Negami mit variablem Asymmetrieparameter β (0.1-1) und konstantem $\alpha = 0$. Die symmetrische Kurve entspricht dabei einem β von 1.

2.5.3 Dielektrische Relaxationsprozesse in ferroelektrischen Flüssigkristallen

Dielektrische Relaxationsprozesse bezeichnet man allgemein als Moden. Man unterscheidet dabei molekulare und kollektive Moden.

2.5.3.1 Molekulare Moden

Alle dielektrischen Prozesse, die durch die Reorientierung der Moleküle um ihre Achsen verursacht werden, bezeichnet man als molekulare Moden. Ausführlich wurden diese Moden in Kapitel 2.4.4 behandelt. Intramolekulare Rotationen und Schwingungen treten meist bei zu hohen Frequenzen (IR-Bereich) auf, um noch mit der dielektrischen Spektroskopie detektierbar zu sein. Bei niedrigen Temperaturen und sterisch anspruchsvollen Molekülen können diese Moden aber im dielektrischen Spektrum auftauchen.

2.5.3.2 Kollektive Moden

Bei den kollektiven Moden bewegen sich nicht einzelne Moleküle, sondern es werden kollektive Parameter der Phase wie z.B. der Direktor variiert. In einer geneigten smektischen Phase kann sich der Direktor \mathbf{n} auf einem Konus um die Schichtnormale bewegen (Fluktuation des Azimuthal- oder Phasenwinkels φ (siehe Abbildung 2.5.7)). Bei dieser als Goldstone-Mode bezeichneten Bewegung bleibt der Betrag des Polarisationsvektors konstant, es ändert sich nur seine Richtung. Da bei orthogonalen Phasen ($\Theta = 0^\circ$) keine φ -Fluktuationen auftreten können, wird die Goldstone-Mode nur in geneigten Phasen beobachtet.

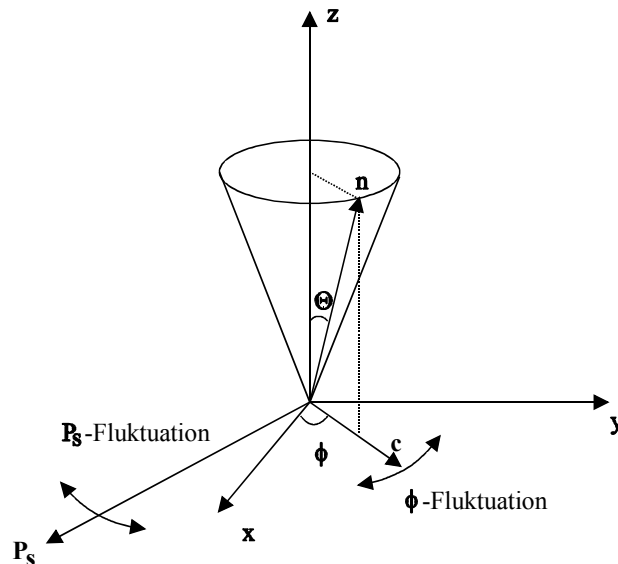


Abbildung 2.5.7: Schematische Darstellung der Goldstone-Mode (ϕ -Fluktuation).

Die durch die Fluktuation des Tiltwinkels verursachte Relaxation bezeichnet man als Soft-Mode (Abbildung 2.5.8). Da der Betrag der Polarisation in erster Näherung linear vom Tiltwinkel abhängt, ändert sich die Polarisation dementsprechend, wobei aber ihre Richtung beibehalten wird. Auf diese Weise kann auch eine Polarisation in der SmA*-Phase induziert werden, deshalb läßt sich die Soft-Mode auch in der orthogonalen SmA*-Phase beobachten.

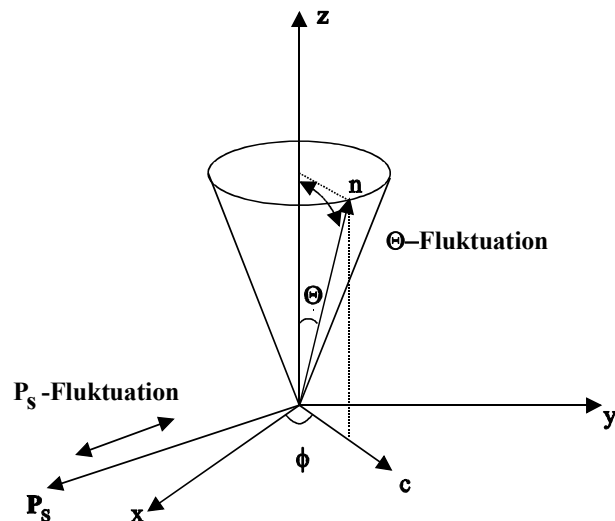


Abbildung 2.5.8: Schematische Darstellung der Soft-Mode (Θ -Fluktuation).

In der SmC*-Phase wird die Soft-Mode meist durch die viel stärkere Goldstone-Mode verdeckt. Erst wenn diese durch ein statisches elektrisches Feld (BIAS-Feld) unterdrückt wird, beobachtet man die schwache Soft-Mode. In der Nähe des Phasenüberganges

SmA*/SmC* zeigt die Soft-Mode ein ausgeprägtes Curie-Weiss-Verhalten sowohl in der Relaxationsstärke als auch der Relaxationsfrequenz [Wro89]. Mit zunehmender Annäherung an den Phasenübergang werden die elastischen Rückstellkräfte immer geringer. Daher beobachtet man ein Minimum der Relaxationsfrequenz und ein Maximum der Relaxationsstärke der Soft-Mode am Phasenumwandlungspunkt. Das Potential wird „weich“ (soft).

Im Rahmen der Landau-Theorie (siehe Kap. 2.3) lassen sich für die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_G$ und die Relaxationsfrequenz f_G der Goldstone-Mode geschlossene Ausdrücke finden [Car90] (Tabelle 2.5.1). Dabei wird von einer helikalen Struktur der SmC*-Phase ausgegangen. Aus diesem Grund ist auch der Wellenvektor der Helix q in den Gleichungen vorhanden. K_φ ist eine elastische Konstante der Helix-Deformation, \mathbf{P}_s die spontane Polarisierung, Θ der Tiltwinkel und γ_φ die Rotationsviskosität der Goldstone-Mode. Die entsprechenden Größen sind in Tabelle 2.5.1 zusammengefaßt.

Tabelle 2.5.1: Resultate der generalisierten Landau-Theorie nach Carlsson et al. [Car90] für Relaxationsfrequenz f , Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ für die Soft-Mode in der SmA- und SmC*-Phase und für die Goldstone-Mode in der SmC*-Phase.*

	Relaxationsfrequenz f	Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$
Soft-Mode, SmA*-Phase	$f_{s,A} = \frac{2\alpha(T_C - T)2x_0}{2\pi\gamma_\Theta}$ (2.5.15)	$\Delta\epsilon_{s,A} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\alpha(T_C - T) + 2\epsilon_0x_0} \left(\frac{b_3}{b_7} \right)^2$ (2.5.16)
Soft-Mode, SmC*-Phase	$f_{s,C} = \frac{1}{2\pi\gamma_\Theta} [\alpha(T - T_C) + Kq^2]$ (2.5.17)	$\Delta\epsilon_{s,C} = \frac{\epsilon_0\epsilon_\infty^2 C^2}{\alpha(T - T_C) + Kq^2}$ (2.5.18)
Goldstone-Mode, SmC*-Phase	$f_G = \frac{K_\varphi q^2}{2\pi\gamma_\varphi}$ (2.5.19)	$\Delta\epsilon_G = \frac{1}{2\epsilon_0 K_\varphi} \left(\frac{\mathbf{P}_s}{q\Theta} \right)^2$ (2.5.20)

In (2.5.15) und (2.5.16) ist x_0 eine aus der Landau-Entwicklung resultierende Konstante, die verschiedene temperaturunabhängige Terme zusammenfaßt. Die Variablen b_3 und b_7 sind wie folgt definiert: $b_3 = \mu q + C + 2\Omega\mathbf{P}_s\Theta$ und $b_7 = \frac{1}{\epsilon} - \Omega\Theta^2 + 3\eta\mathbf{P}_s^2$.

Die elastischen Konstanten sind: $K = K_{\text{twist}} - \epsilon\mu$ und $K_\varphi = K_{\text{bend}} \cos^2\Theta + K_{\text{twist}} \sin^2\Theta$.

Im Frequenzbereich oberhalb von 1 MHz ist die Übereinstimmung zwischen den theoretischen Vorhersagen und den experimentellen Beobachtungen weit weniger gut als bei niedrigen Frequenzen. Einerseits liefert die Theorie nach Zeks, Blinc und Carlsson [Car90] für die Polarisationsmoden im Gegensatz zu den zwei Direktororientierungsmoden, deren kollektive Dynamik geklärt ist, keine definierte molekulare Zuordnung, andererseits konnte von den zwei postulierten Polarisationsmoden bis jetzt nur ein Prozeß experimentell nachgewiesen werden [Val90, Pfe91], der sich in seinen Parametern praktisch nicht von der molekularen Relaxation nicht chiraler Flüssigkristalle unterscheidet. Deshalb wurde von H. Brand und H. Pleiner [Bra91, Ple91], die das System mit vier unabhängigen Variablen (ξ_x, ξ_y, P_x, P_y) als überbestimmt ansehen, eine alternative Theorie zur Hochfrequenzdynamik entwickelt, die lediglich *einen* Hochfrequenzprozeß erwarten läßt. In Kapitel 6 wird am Beispiel des antiferroelektrischen Flüssigkristalls *MHPBC* experimentell auf dieses Problem eingegangen.

2.5.4 Modelle für antiferroelektrische Flüssigkristalle

Für die antiferroelektrische SmC_A^* -Phase werden im Frequenzbereich 5 Hz - 13 MHz meist zwei Relaxationsprozesse beschrieben [Hir93, Hil94a, Hat94, Pan97]. Ein Relaxationsprozess tritt bei hohen (MHz-Bereich) und der andere bei niedrigen (kHz-Bereich) Frequenzen auf. Die hochfrequente kollektive Mode wurde aufgrund von optischen Schaltexperimenten einem Prozess zugeordnet, bei dem die Moleküle zweier benachbarter Schichten jeweils gegensätzliche Bewegungen in Tilt-Richtung oder auf dem Schaltkonus ausführen [Hir93]. Diese charakteristische Relaxation wird auch "non-cancellation Mode" (NCM) genannt. Für planar orientierte Proben nimmt die Intensität dieser Mode mit ansteigendem elektrischen Feld zu [Hir93]. Der Relaxationsprozess im kHz-Bereich ist wahrscheinlich mit der Reorientierung um die kurze Achse korreliert und wird hier als S-Prozess bezeichnet.

Nach dem Zweischichten-Modell (Bilayer) [Cep98] sind vier kollektive Moden möglich (hier am Beispiel der ferroelektrischen SmC^* -Phase in Abbildung 2.5.9 gezeigt). In der ferroelektrischen SmC^* -Phase ist die Phasen-Mode gleichbedeutend mit der Goldstone-Mode (GM). Die Mode 2 entspricht der sogenannten Anti-Phasen-Mode (APM) aufgrund der antiparallel ausgerichteten Bewegungen. In der ferroelektrischen SmC^* -Phase ist die APM durch die Symmetrie bedingt apolar und daher dielektrisch inaktiv. Die Mode 3 ist die In-

Phase-Fluktuation des Tiltwinkels, sie entspricht der in Kapitel 2.5.3.2 beschriebenen Soft-Mode. Die Intensität der Soft-Mode nimmt kontinuierlich mit der Entfernung vom Phasenübergang $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ ab. Die gegensätzliche Fluktuation des Tiltwinkels der Mode 4 (hier als Anti-Soft-Mode bezeichnet) ist wie die Anti-Phasen-Mode in der ferroelektrischen SmC^* -Phase dielektrisch inaktiv.

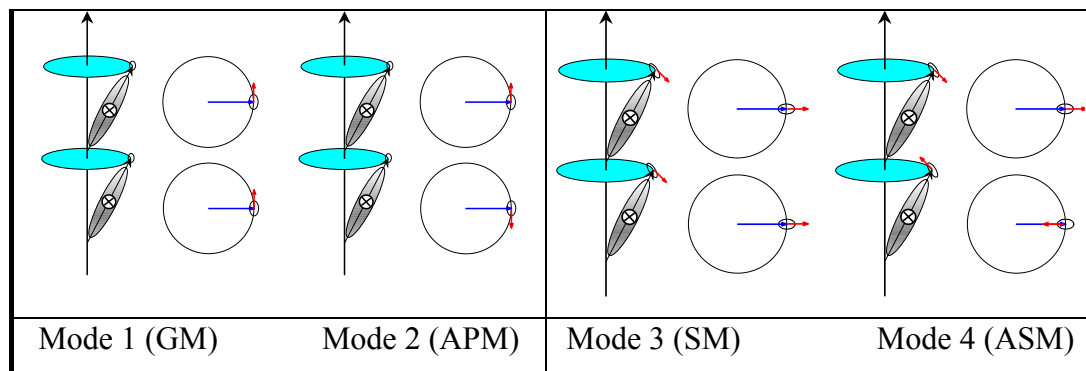


Abbildung 2.5.9: Mögliche Fluktuationen in der Azimuthalebene (links) und in der Schichtenorthogonalen (rechts) im Zweischichten-Modell [Cep98].

Die antiferroelektrische SmC_A^* -Phase ist durch einen alternierenden Tiltwinkel (Azimuthalwinkel ändert sich um 180°) gekennzeichnet. Dadurch kompensieren sich die Polarisierungen der Schichten. In der SmC_A^* -Phase sind nun die beiden Anti-Phasen-Moden dielektrisch aktiv, während die Goldstone-Mode und Soft-Mode keinen Beitrag zur Dielektrizitätskonstanten liefern.

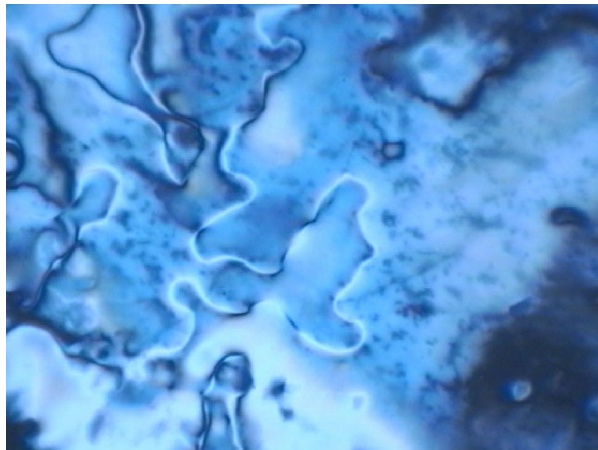
Im Zweischichten-Modell sind die ferrielektrischen SmC_{FI}^* -Phasen durch eine Änderung des Azimuthalwinkels von einer Schicht zur anderen um weniger als 180° gekennzeichnet. Daher kompensieren sich die Polarisierungen der beiden Schichten nicht mehr, die gesamte Polarisation bleibt aber geringer als in der ferroelektrischen Phase. Alle vier in Abbildung 2.5.9 gezeigten Moden sind damit dielektrisch aktiv. Die Phasen-Mode in der ferrielektrischen SmC_{FI}^* -Phase wird als ferrielektrische Goldstone-Mode (FIGM) [Hil94] bezeichnet. Die Intensität der Anti-Phasen-Mode muß um Größenordnungen schwächer sein als die der ferrielektrischen Goldstone-Mode, da sich die vektoriellen Beiträge zur Dielektrizitätskonstanten größtenteils aufheben und die überbleibenden Anteile relativ klein sind. Die Relaxationsfrequenz der Anti-Phasen-Mode sollte höher als die der ferrielektrischen Goldstone-Mode liegen [Cep93]. Die Mode 4 könnte aus geometrischen Gründen analog zur APM als "Anti-Soft-Mode" bezeichnet werden.

3 Experimentelles

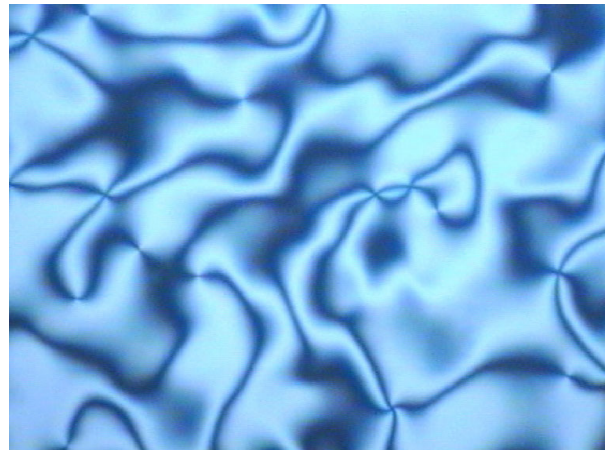
3.1 Polarisationsmikroskopie

Zur Untersuchung der Phasenumwandlungen anhand der für die jeweiligen flüssigkristallinen Phasen typischen Texturen wurde die Polarisationsmikroskopie eingesetzt. Hierbei werden die auftretenden Phasenumwandlungen am Polarisationsmikroskop (LEITZ ORTHOPLAN POL) unter gekreuzten Polarisatoren beobachtet. Die Probe wurde zur Untersuchung auf einen Objektträger aufgebracht, mit einem Deckglas abgedeckt und auf einem Heiztisch (METTLER FP82) justiert. Eine elektronische Steuerung (METTLER FP80) regelt die Temperatur auf ± 0.05 K (Herstellerangaben) genau ein.

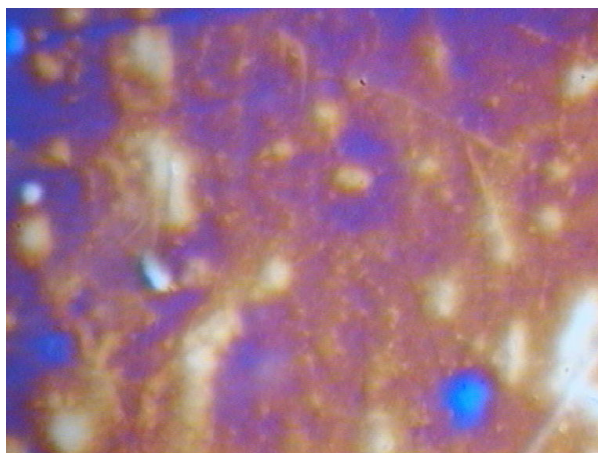
In Abbildung 3.1.1 sind einige typische Texturen für die in dieser Arbeit untersuchten flüssigkristallinen Phasen dargestellt. Die namensgebende Fadenstruktur der nematischen Phase tritt meist in relativ dicken nematischen Proben auf (Abbildung 3.1.1 a). Einige Fäden scheinen frei in der Probe zu fließen, während andere mit beiden Enden an den Wänden befestigt sind. Diese Fäden stellen keine Verunreinigungen der Probe dar, sie sind zweidimensionale Singularitäten der molekularen Orientierung (Disklinationslinien) [Fri22]. Die typische Schlieren-Textur der nematischen Phase entsteht durch an Grenzflächen induzierten Punktdefekten (Abbildung 3.1.1 b). Die schwarzen Streifen stellen Regionen dar, in denen die optische Achse parallel zu einem der Polarisatoren liegt. Die Einordnung der verschiedenen Defekte und ihre theoretische Interpretation wurden beispielsweise von P. G. de Gennes [Gen93] beschrieben. Bei paralleler Orientierung der Moleküle mit leicht räumlich variierender Direktorkonfiguration entsteht die Marble-Textur (Abbildung 3.1.1 c). Cholesterische Phasen besitzen durch ihre Helix charakteristische Fingerprint-Texturen (Abbildung 3.1.1 d) oder Granjean-Texturen mit „oily streaks“ (nicht gezeigt). In der SmA*-Phase beobachtet man in den meisten Fällen eine polydomäne Fächer- oder eine fokalkonische Struktur (Abbildung 3.1.1 e). Die SmC*-Phase weist eine gebrochene Fächer-Textur und im Falle einer helikalen Überstruktur charakteristische äquidistante Streifen (sogenannte Disklinationslinien) auf, aus deren Abstand die Ganghöhe der Helix ermittelt werden kann [Bru78]. In der antiferroelektrischen SmC_A*-Phase tritt eine charakteristische unregelmäßige Querstreifung „transition-bars“ entlang den smektischen Schichten auf (Abbildung 3.1.1 f).



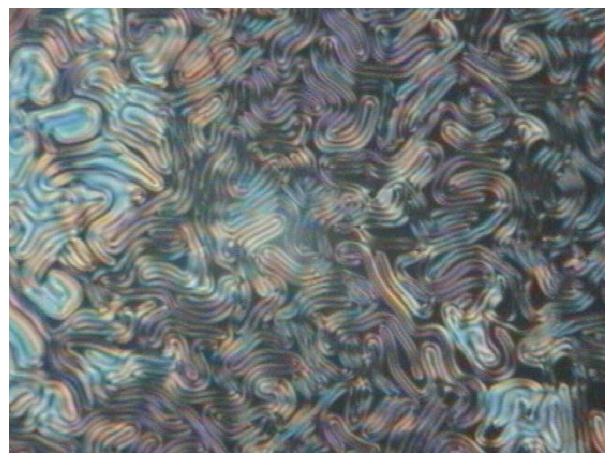
a)



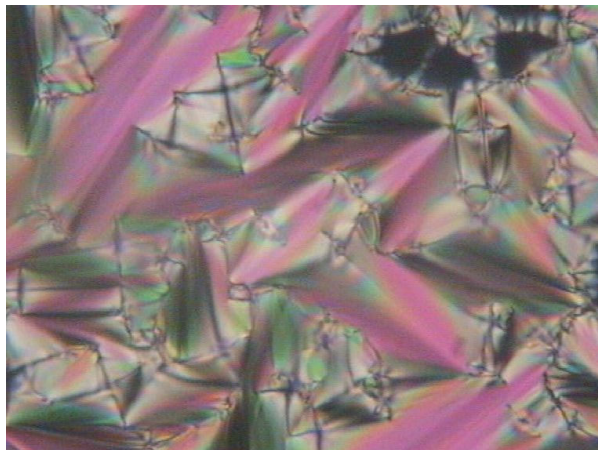
b)



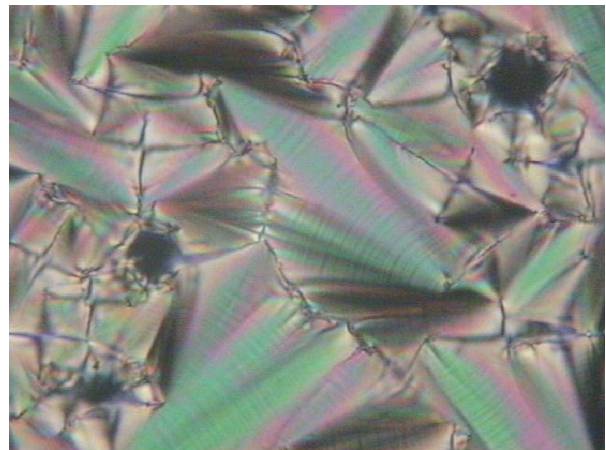
c)



d)



e)



f)

Abbildung 3.1.1: Beispielhafte thermopolarisationsmikroskopische Aufnahmen von Texturen der untersuchten Mesophasen: a) Faden-Textur in der N-Phase, b) Schlieren-Textur in der N-Phase, c) Marble-Textur in der N-Phase, d) Fingerprint-Textur einer cholesterischen Phase, e) polydomäne Fächerstruktur in der SmA^* -Phase, f) polydomäne Fächerstruktur in der SmC_A^* -Phase mit Disklinationslinien aufgrund der helikalen Überstruktur $1\text{---}1 \equiv 15\mu\text{m}$.

3.2 Differentialkalorimetrie (DSC)

Zur Ermittlung der Phasenumwandlungstemperaturen und -enthalpien der Verbindungen wurden DSC-Messungen durchgeführt. Das DSC ist ein Differential-Kalorimeter, welches Enthalpieänderungen detektiert. Dazu wird die Temperatur einer Vergleichskapsel kontinuierlich mit einer definierten linearen Heiz- bzw. Kühlrate dT/dt verändert. Die Probenkapsel wird durch eine separate Heizung auf der gleichen Temperatur gehalten wie die Referenzkapsel. Abbildung 3.2.1 zeigt einen schematischen Aufbau eines Differential-Kalorimeters.

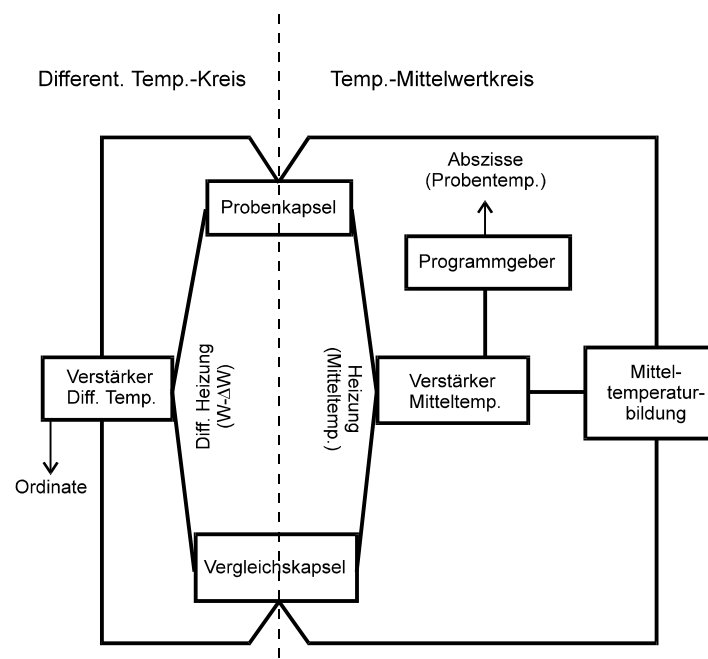


Abbildung 3.2.1: Schematischer Aufbau eines Differential-Kalorimeters.

Bei Phasenumwandlungen, die mit einer sprunghaften Enthalpieänderung verbunden sind (Phasenübergänge erster Ordnung), steigt die Heiz- bzw. Kühlleistung für die Probenkapsel an. Durch Auftragung der Differenz aus der Heizleistung der Proben- und Referenzkapsel gegen die Zeit sind Phasenübergänge erster Ordnung detektierbar. Phasenübergänge zweiter Ordnung sind im DSC-Diagramm nur schwierig erkennbar, da die Wärmekapazität am Phasenumwandlungspunkt endlich ist. Allgemein verursachen Phasenübergänge erster Ordnung einen Peak im Thermogramm, während Phasenübergänge zweiter Ordnung nur durch einen Sprung im Thermogramm sichtbar sind. Abbildung 3.2.2

zeigt schematisch ein solches DSC-Diagramm. Durch die Lage der Peaks ist eine Zuordnung der Phasenumwandlungstemperatur möglich. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Phasenübergänge kristallin/SmC* und nematisch/isotrop wesentlich ausgeprägter sind als die Übergänge zwischen den anderen flüssigkristallinen Phasen. Insbesondere der Phasenübergang zweiter Ordnung SmC*/SmA* ist fast nicht detektierbar.

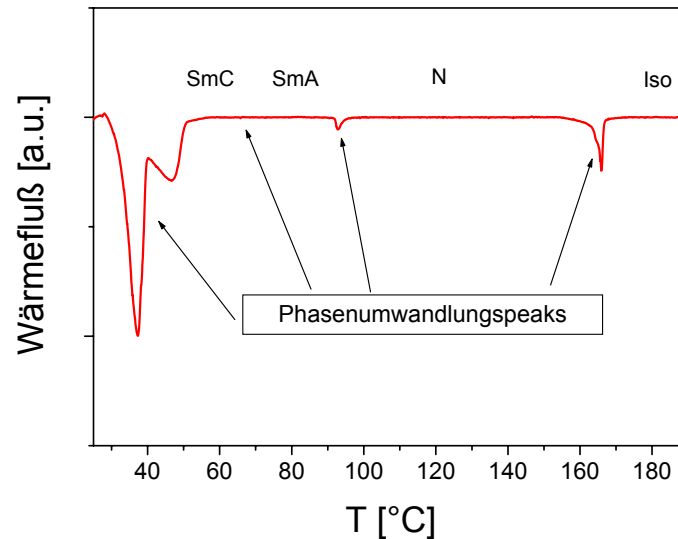


Abbildung 3.2.2: DSC-Diagramm einer achiralen Mischung (siehe Kapitel 4).

Über die Integration der Peakfläche A kann man die Phasenumwandlungsenthalpie ΔH bestimmen (Gleichung (3.2.1)). Aus der Verknüpfung der molaren Wärmekapazität $c_p = dH/dT$ mit dem Wärmefluss dH/dt ergibt sich ΔH :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{dH}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \\ \Delta H &= \int \frac{dH}{dt} \cdot dt \\ \Delta H &= \frac{K \cdot R}{W} \cdot A \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

A ist die Peakfläche, W das Probengewicht, R die Empfindlichkeitseinstellung und K eine gerätespezifische Proportionalitätskonstante, die durch Kalibrierung mit Indium ermittelt wurde.

3.3 Der elektro-optische Meßplatz

Die Meßzelle wird mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Agilent HP34401A) angesteuert. Mit einem Laser, zwei Ablenkspiegeln und einem zum Laser gekreuzten Polarisator wird Licht auf einen Photomultiplier geschickt. Die Fokussierung des Laserstrahls durch die Ablenkspiegel muß sehr genau erfolgen, damit der Strahl durch den Drehpunkt der Probe geht. Ansonsten bestrahlt der Laser je nach Drehung des Drehtisches andere Stellen der Probe. Ein Laser ist notwendig, um eine gleichbleibende Intensität der Strahlung zu gewährleisten und um das 100 Hz-Flimmern der Glühlampen zu vermeiden. Über eine IEEE-Schnittstelle läßt sich die Probe auf dem Drehtisch (NEWPORT, PMC 200) zwischen gekreuzten Polarisatoren rotieren. Die Abbildung 3.3.1 zeigt den schematischen Aufbau des elektro-optischen Meßplatzes. Ein Temperaturkontrollier mit PID-Regler (EUROTHERM, 905) übernimmt die Thermostatisierung. Dieser wird über einen RS232-Bus angesteuert. Der Strom des Photomultipliers wird über einen Vorwiderstand von $1\text{k}\Omega$ mit dem Oszilloskop (HP 54603B) aufgezeichnet, das Signal wird mit einem Computer über eine IEEE-Schnittstelle ausgelesen.

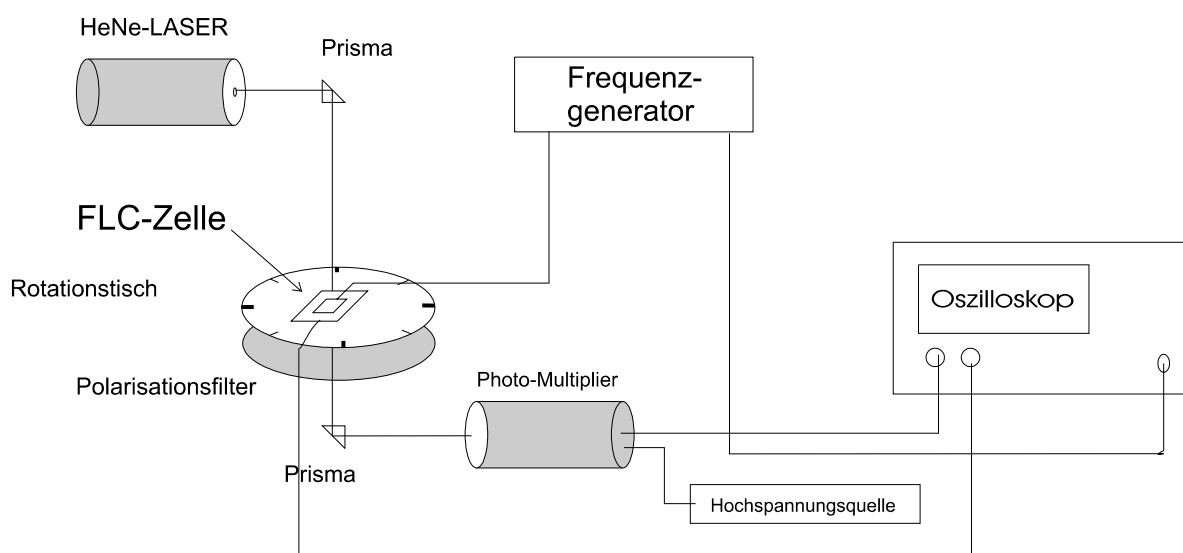


Abbildung 3.3.1: Schematischer Aufbau des elektro-optischen Meßplatzes.

3.3.1 Messung des Tiltwinkels

Da die Probe doppelbrechend ist, lässt sich durch Drehen derselben die Intensität I des Lichtes am Photomultiplier nach Gleichung (3.3.1) variieren. Maximaler Kontrast der beiden Schaltzustände wird bei einem Tiltwinkel Θ von 22.5° und einer Zelldicke $\lambda/(2\Delta n)$ erreicht [Bli94]. Die durch die Probe transmittierte Lichtintensität I ist gegeben durch:

$$I = I_0 \sin^2(2\Phi) \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda}\right) \quad (3.3.1)$$

Φ : Drehwinkel, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$: Doppelbrechung; λ : Lichtwellenlänge; d : Schichtdicke.

Die theoretische Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge ist bei konstantem Δn in Abbildung 3.3.2 schematisch dargestellt.

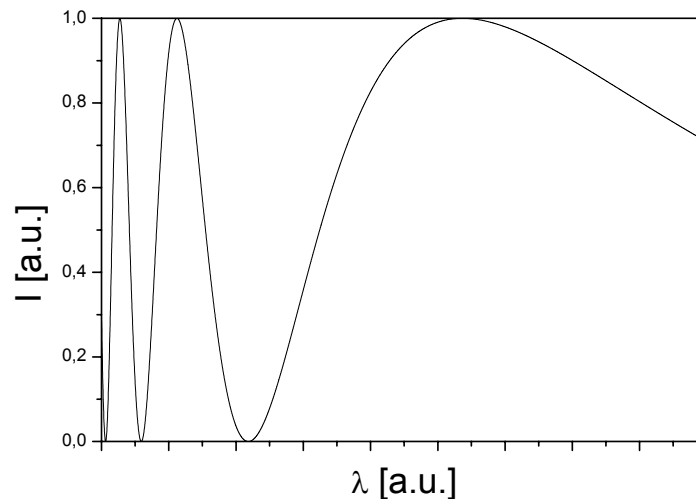


Abbildung 3.3.2: Transmittierte Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge λ .

Mit einer symmetrischen Rechteckspannung schaltet der Direktor (optische Achse) zwischen den beiden bistabilen Zuständen hin und her. Eine typische Transmissionskurve ist in Abbildung 3.3.3 gezeigt.

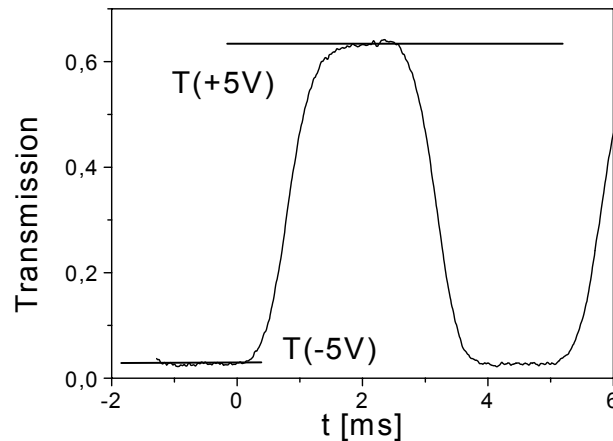


Abbildung 3.3.3 Transmissionskurve eines ferroelektrischen Flüssigkristalls.

Bestimmt werden die Transmissionen der beiden Schaltzustände als Funktion des Drehwinkels. In Abbildung 3.3.4 sind die Meßwerte für eine komplette Umdrehung (Vollkreis) der Meßzelle dargestellt. Die Kurven entsprechen der Anpassung von Gleichung (3.3.1) an die Meßwerte. Aus der Differenz der Phasenverschiebungen der Kurven läßt sich der doppelte Tiltwinkel bestimmen. Gleichzeitig erhält man aus der Anpassung auch die Doppelbrechung der Probe. Alternativ kann man auch den Winkel 2Θ zwischen zwei Minima bzw. Maxima der Transmission, wie in Abbildung 3.3.4 gezeigt, ermitteln.

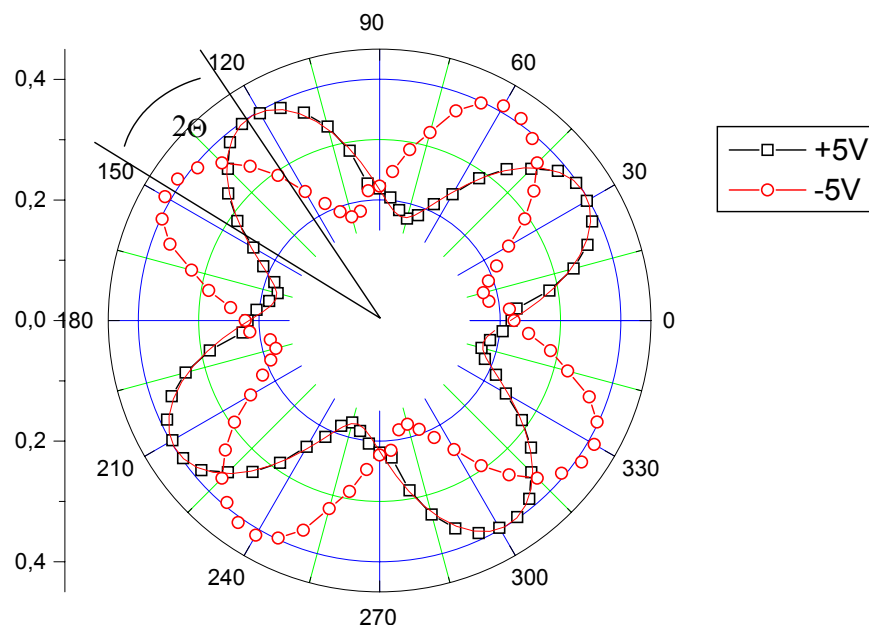


Abbildung 3.3.4: Intensitätsverteilung über den Vollkreis bei zwei verschiedenen Schaltspannungen.

3.3.2 Messung der spontanen Polarisation

Zur Messung der spontanen Polarisation wird bei einer angelegten symmetrischen Dreiecksspannung der Strom gemessen, der über die Zelle fließt. Hierzu wird über einen Vorwiderstand der Spannungsabfall mit dem Oszilloskop aufgezeichnet. Das beobachtete Signal I_{total} setzt sich dabei aus drei Teilen zusammen (Abbildung 3.3.5).

- Der ohmsche Anteil I_R zeigt nach $U = RI$ den gleichen Verlauf wie die Schaltspannung.
- Die Kondensatorantwort I_C ergibt sich aus $Q = CU$, d.h. I_C ist proportional der Steigung der Schaltspannung und zeigt somit einen Rechteckverlauf.
- Da sich die Moleküle im elektrischen Feld reorientieren, beobachtet man nach einer bestimmten Zeit (Schaltzeit) nach dem Nulldurchgang der Schaltspannung einen Umladestrom I_P .

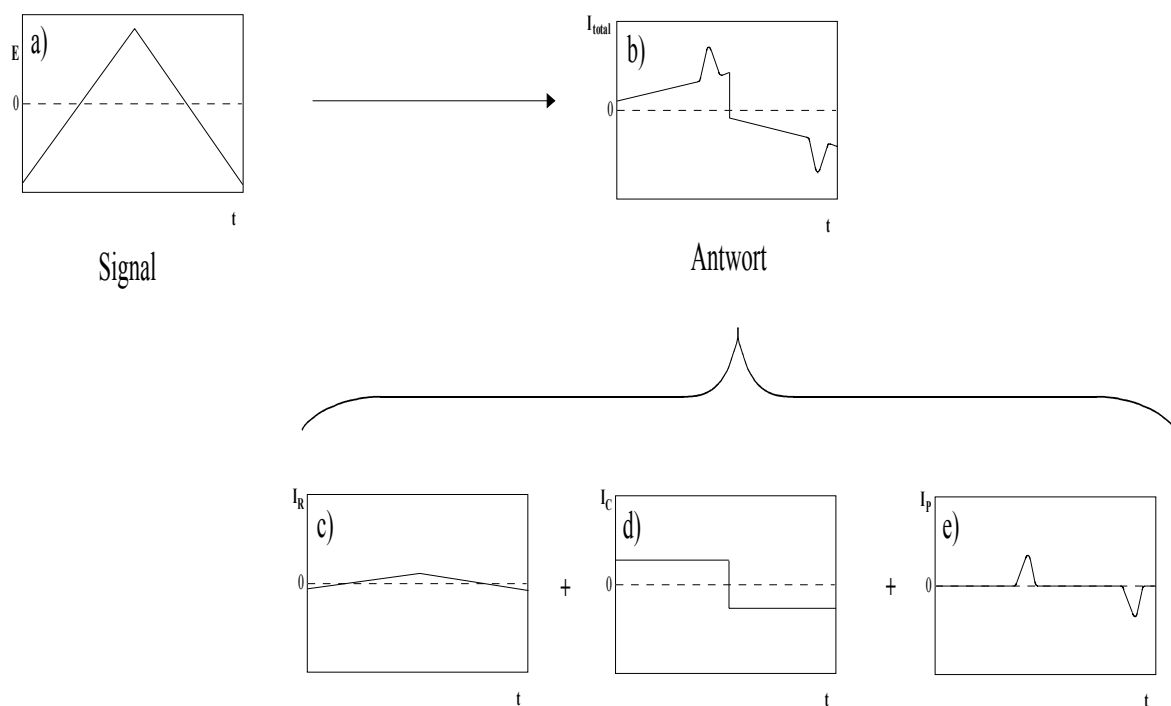


Abbildung 3.3.5: Messung der spontanen Polarisation; die Antwort b) auf das Signal a) setzt sich aus den drei Anteilen zusammen: c) ohmscher- d) kapazitiver- und e) ferroelektrischer-Anteil.

Da die Kondensatorantwort I_C nicht und der ohmsche Anteil I_R linear von der Zeit abhängt, ergibt sich eine lineare Basislinie der Umladestromkurven. Nach der Subtraktion der linearen Basislinie wird das Polarisationsignal I_p am Computer integriert. Mit dem Vorwiderstand R und der Kondensatorfläche A kann man nun die spontane Polarisation nach Gleichung (3.3.2) berechnen.

$$\mathbf{P}_s = \frac{\int V_p dt}{2RA} \quad (3.3.2)$$

Eine weitere Methode zur Bestimmung der spontanen Polarisation besteht in der „Integration“ des Umladestroms mit einem Kondensator [Vak92].

3.3.3 Messung der Schaltzeit

Die Schaltzeiten der ferroelektrischen Flüssigkristalle lassen sich mit verschiedenen Methoden bestimmen. Methodenspezifisch ergeben sich verschiedene Werte, die ineinander umgerechnet werden können. In dieser Arbeit wurden alle Schaltzeiten elektro-optisch ermittelt, da hierbei parasitäre Effekte wie Signale durch Leitfähigkeiten („charge-trapping“) ausgeschlossen werden können. Elektro-optisch wird das Zeitintervall des Anstieges von 10% bis 90% des Signals gemessen (Abbildung 3.3.6).

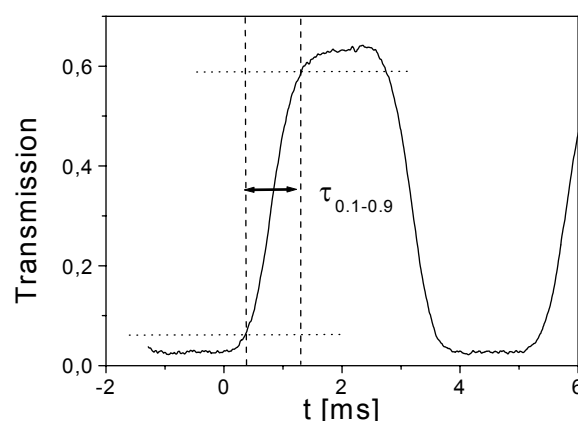


Abbildung 3.3.6: Elektro-optische Bestimmung der Schaltzeit.

3.4 Präparation der Meßzellen

Die Schalteigenschaften einer Flüssigkristallzelle hängen stark von den Parametern der Meßzelle (Dicke, Orientierungsschicht, Reibrichtung, etc.) ab. Selbstgefertigte Zellen erlauben es, diese Parameter zu kontrollieren und zu variieren. Zur Herstellung wurden zwei mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtete Glasplatten durch ein „Spincoating“-Verfahren mit einem Polyimid beschichtet. Durch Reiben mit einer Baumwolltextilie kann diese Schicht orientiert werden. Als Abstandshalter dienen Streifen einer Hostaphanfolie (HOECHST) oder kleine Glaskugeln (Spacerballs) der Firma Merck, die in verschiedenen Größen erhältlich sind. Je zwei Elektrodenplatten wurden zu einer Zelle montiert. Mit einem speziellen Kleber wurden zwei Drähte aufgelötet. Mittels polarisierten Lichtes lassen sich die Zellen auf eine einheitliche Dicke überprüfen. Durch Messung der Leerkapazität des Probenkondensators mit Hilfe eines Impedanz-Analysators (HP 4192A) und bei Kenntnis der aktiven Kondensatorfläche läßt sich die Dicke der Zelle ermitteln (3.4.1).

$$C_0 = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{d} \quad (3.4.1)$$

Die aktive Kondensatorfläche wurde unter dem Mikroskop mittels einer Strichplatte bestimmt. Zum Befüllen der Zellen wurde die flüssigkristalline Verbindung in die isotrope Phase erwärmt. Ein Tropfen der Probe wurde vorsichtig auf den Rand der Zelle aufgetragen, wobei die Probe durch Kapillarkräfte in die Zelle eingesogen wird. Nach der Befüllung entfernt man die überzählige Masse und verklebt die Zelle mit Epoxy-Kleber. Abbildung 3.4.1 zeigt zwei Elektrodenplatten für eine selbstgefertigte Meßzelle. Die aktive Kondensatorfläche ist gekennzeichnet.

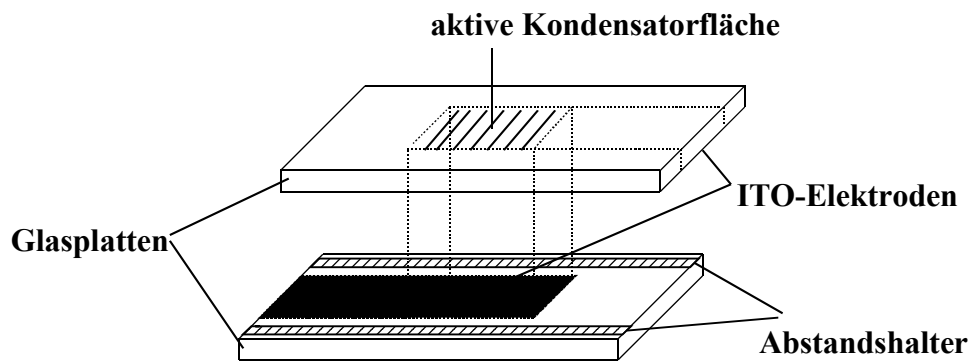


Abbildung 3.4.1: Aufbau einer selbstgefertigten Meßzelle.

Für Standardmessungen wurden kommerziell erhältliche Meßzellen der japanischen Firma E.H.C. verwendet (Abbildung 3.4.2). Diese Zellen werden in verschiedenen Schichtdicken im Bereich von 2-50 μm mit unterschiedlichen Orientierungsschichten (parallel, homöotrop und ohne Oberflächenbehandlung) angeboten.

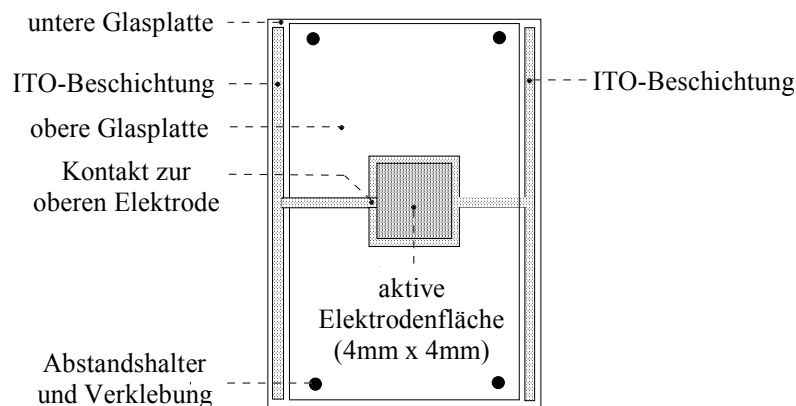


Abbildung 3.4.2: Kommerzielle, Indium-Zinn-Oxid bedampfte Meßzelle in der Aufsicht (Firma EHC; Japan).

Die transparenten Elektroden aus ITO zeigen im allgemeinen einen relativ hohen Widerstand von 100 - 1000 Ω . Bei der Resonanzfrequenz $f=1/(R \cdot C)$ tritt ein Hochpaßeffekt auf, der Messungen bei Frequenzen oberhalb von 1MHz erschwert. Dieser Effekt wird oft auch als „ITO-Mode“ bezeichnet.

Für dielektrische Messungen über den gesamten Frequenzbereich 10 Hz - 13 MHz wurden Zellen mit Goldelektroden verwendet. Abbildung 3.4.3 zeigt eine goldbedampfte Meßelektrode für die Probenzelle in der Aufsicht. Zur Stabilisierung der Goldschicht wurde zuvor Chrom als Haftvermittler aufgedampft (Firma HELLER GmbH, Wiesbaden).

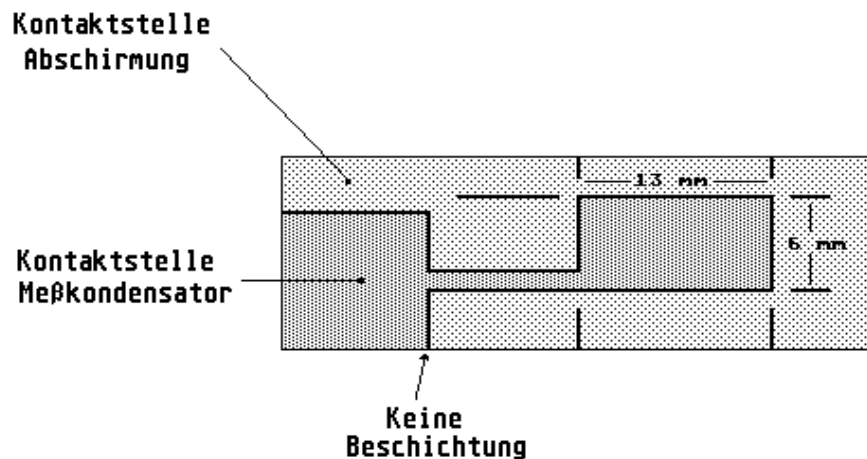


Abbildung 3.4.3: Beschichtungsplan für eine goldbedampfte Glasplatte der Probenzelle in der Aufsicht [Pfe95].

Goldbeschichtete Meßzellen eignen sich besonders für dielektrische Messungen bei hohen Frequenzen oberhalb von 1 MHz, da hier der Leitungswiderstand wesentlich geringer ist ($20\text{--}4\ \Omega$) und der Hochpaßeffekt erst bei höheren Frequenzen auftritt. Für elektro-optische Untersuchungen eignen sich diese Zellen nicht.

Zur Messung der Bulkeigenschaften von Flüssigkristallen (Tiltwinkel, spontane Polarisation, Schaltzeiten) wurden vor allem kommerzielle EHC-Zellen mit parallelgeriebenen Orientierungsschichten verwendet. Zur Mischungsoptimierung wurden in dieser Arbeit $2\ \mu\text{m}$ Zellen mit einer parallelen Orientierungsschicht eingesetzt, da so am wenigsten Substanz verbraucht wurde. Für dielektrische Untersuchungen müssen dickere Zellen ($10\ \mu\text{m}$) verwendet werden, da sonst die Helix durch die Oberflächenwechselwirkung zu stark beeinflusst wird. Um auch Abhängigkeiten von der Art der Orientierungsschicht, der Dicke der Schicht etc. untersuchen zu können, wurden in manchen Fällen selbstgefertigte Zellen eingesetzt. Bei allen dielektrischen Untersuchungen an antiferroelektrischen Flüssigkristallen wurden goldbeschichtete Zellen benutzt, da hier Relaxationsprozesse im Bereich von 1 MHz auftreten, die mit kommerziellen ITO-Zellen aufgrund des oben erwähnten Hochpaßeffektes nicht beobachtet werden können.

3.5 Meßgeometrien

Es gibt zwei prinzipielle Grenzfälle der Orientierung flüssigkristalliner Substanzen im Probenkondensator, homöotrop und planar. Im Falle einer homöotropen Orientierung (Abbildung 3.5.1 a) stehen das elektrische Feld und der Direktor parallel zueinander. Die Zelle erscheint bei gekreuzten Polarisatoren unter dem Polarisationsmikroskop schwarz, da die optische Achse orthogonal zu den begrenzenden Glasplatten steht. Dielektrisch wird in dieser Orientierung ε_{\parallel} bestimmt. Stehen elektrisches Feld und Direktor senkrecht zueinander, spricht man von planarer Orientierung (Abbildung 3.5.1 b). Dielektrisch bestimmt man in dieser Geometrie ε_{\perp} . Die Mehrzahl der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurde mit dieser Probenorientierung erzielt.

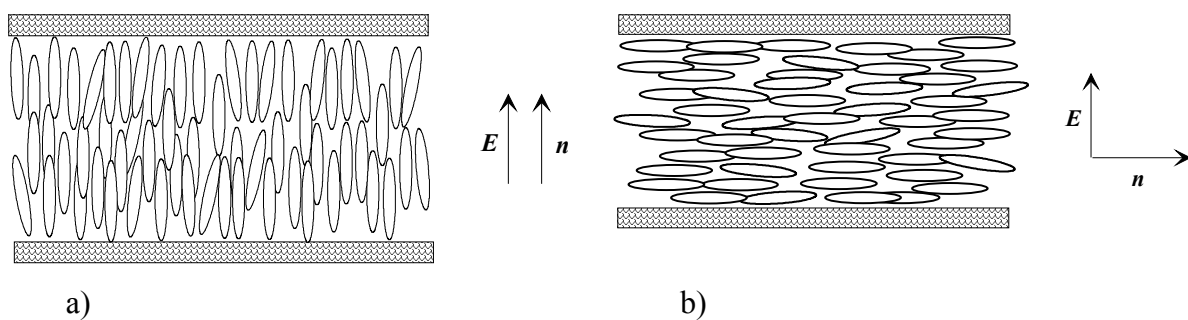


Abbildung 3.5.1: Ausrichtung des Direktors für eine homöotrope (a) und eine planare Orientierung (b).

3.5.1 Orientierungen der SmC*-Phase

Für den Fall einer planaren Anordnung einer SmC*-Phase wird oft ein idealisiertes Modell einer sog. Bücherregal-Struktur („Bookshelf-structure“) [Cla80] angenommen (Abbildung 3.5.2). Die smektischen Schichten sind dabei senkrecht zwischen den Elektroden angeordnet.

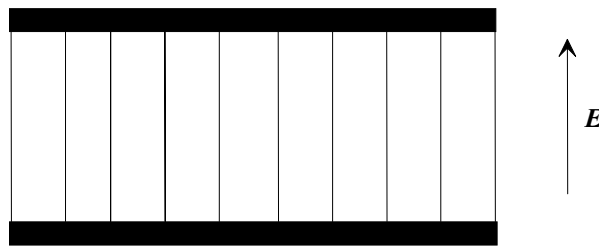


Abbildung 3.5.2: Bookshelf-Geometrie einer planaren Orientierung einer SmC-Phase. Die smektischen Schichten sind als vertikale Linien dargestellt.*

Durch die Reduzierung des Schichtabstandes mit zunehmendem Tiltwinkel resultieren Faltinstabilitäten der smektischen Schichtstruktur, und es entstehen sog. Chevron-Defekte [Cla88] (Abbildung 3.5.3), die den Schaltwinkel und den Kontrast herabsetzen. Durch röntgenographische Untersuchungen wurde gezeigt [Rie87], daß beim Abkühlen von der orthogonalen SmA*-Phase in die getiltete SmC*-Phase in der Regel ein Schichtenneigungswinkel δ zur Zellnormalen resultiert.

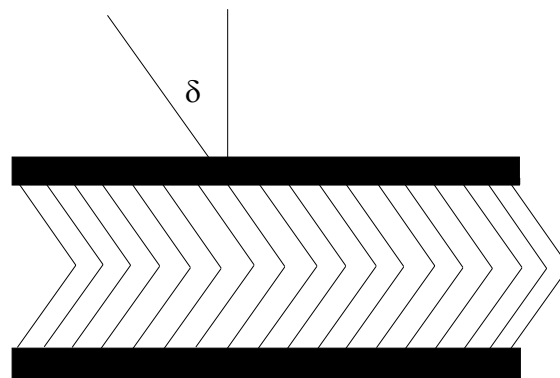


Abbildung 3.5.3: Anordnung der smektischen Schichten im Falle der Chevron-Struktur. Die smektischen Schichten sind als vertikale Linien dargestellt.

3.6 Dielektrische Spektroskopie

3.6.1 Dielektrische Messungen im Bereich 5 Hz – 13 MHz

Für dielektrische Messungen im Frequenzbereich 5 Hz – 13 MHz wurde ein Impedanz-Meßgerät (HEWLETT PACKART, HP 4192A) verwendet. Die Temperaturregelung hat ein Temperaturkontroller mit PID-Regler (EUROTHERM 820) übernommen, der über einen RS232-Bus angesteuert wird. Die Temperatur wird über ein Thermoelement (NiCr/Ni) direkt an der Glasplatte der Zelle bestimmt und mit einem Digitalmultimeter (SOLARTRON SCHLUMBERGER DMM 7150) über eine IEEE-Schnittstelle ausgelesen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm bestehend aus etwa 1500 Programmzeilen in der Programmiersprache C als Ersatz des vorhandenen Atari-Programmes in Basic erstellt. Das Umsteigen auf PCs war unvermeidlich, da Ersatzteile für die Atari-Systeme nur sehr schwer und teuer zu erhalten waren. Mit dem neuen PC-Programm ist, neben einer verbesserten Temperatureinstellung, auch die Limitierung der Meßpunkte weggefallen. Durch Mittelung mehrerer Meßwerte wird das Rauschen insbesondere bei niedrigeren Frequenzen vermindert. Eine auf Steuer-Skripten aufbauende Programmierung erlaubt es, schnell und einfach auf alle Funktionen des Impedanz-Meßgerätes zuzugreifen. Dieses Programm wurde auch bei den anderen vorhandenen Brücken HP4191 (1 MHz – 1 GHz) und Solatron FRA1250 (10 μ Hz - 65 kHz) eingesetzt. Mit Hilfe dieses Programmes können detailliertere (mehr Meßpunkte) dielektrische Spektren aufgenommen und ausgewertet werden. Durch kleinere mögliche Temperaturintervalle sind auch Phasen mit einem nur sehr geringen Temperaturbereich für die Messungen zugänglich. Dies war insbesondere für die Untersuchungen der antiferroelektrischen Flüssigkristalle entscheidend.

Zur Minimierung der Verluste durch Induktivitäten der Leitungen wird die Meßzelle mit vier Koaxialkabeln an das Impedanz-Meßgerät angeschlossen [Hew84]. Die Unterdrückung des induktiven Stromes wird dadurch erreicht, daß der Innenleiter der Koaxialkabel in umgekehrter Richtung durchflossen wird als der Außenleiter. Abbildung 3.6.1 zeigt eine schematische Darstellung des Anschlusses der Probenzelle an den Impedanz-Analysator.

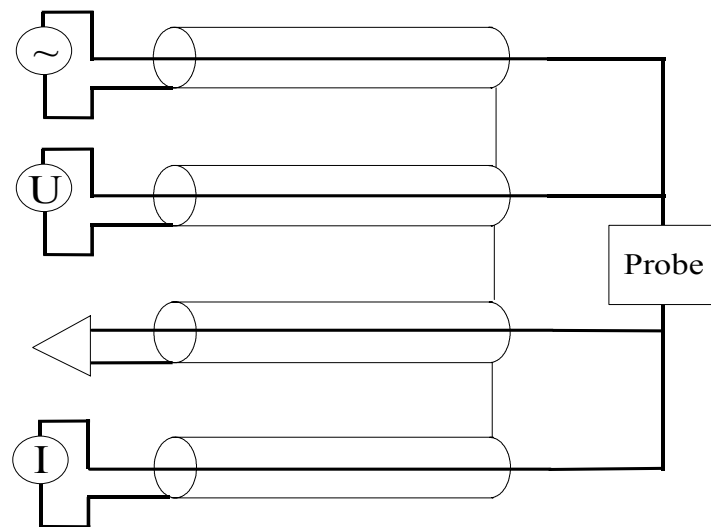


Abbildung 3.6.1: Schematische Darstellung des Anschlusses der Probenzelle an den Impedanz-Analysator HP4192A mittels „Vier Terminal Konfiguration“ [Hew84].

Der Übergang von vier auf zwei Koaxialkabel muß erfolgen, da die Messungen mittels eines Plattenkondensators durchgeführt werden. Eine möglichst kurze Kabelführung und gute Kontakte innerhalb des elektrischen Ofens sind unbedingt notwendig, um Effekte wie Streukapazitäten, zusätzliche Widerstände und Induktivitäten zu minimieren.

Die dielektrischen Spektren können über einen Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz aufgenommen werden. Die Meßpunkte werden gleichmäßig über eine logarithmische Skala verteilt. Kalibrierungsmessungen mit Leerzellen sowie mit Toluol gefüllten Zellen ermöglichen es, Leitungswiderstände, Induktivitäten und Streukapazitäten zu berücksichtigen. Eine detaillierte Beschreibung ist in der Dissertation von M. Pfeiffer [Pfe95] zu finden. Die gemessenen Werte der Kapazität werden um einen Leitfähigkeitsanteil korrigiert und in die komplexe Dielektrizitätskonstante ϵ^* , wie in Kapitel 2.5 beschrieben, umgerechnet. Diese Umrechnungen und die automatische Anpassung von Cole-Cole-Funktionen an die dielektrischen Spektren erfolgten mit eigens dafür entwickelten Programmen.

3.6.2 Dielektrische Messungen im Bereich 1 MHz – 1 GHz

Bei Frequenzen oberhalb von 1 MHz benötigt man eine völlig andere Meßapparatur als die gängigen Schaltkreise der LCR-Meter bei niedrigen Frequenzen (kHz-Bereich). Zusätzliche Impedanzen, Phasenverschiebungen, Dämpfungen und andere unerwünschte Effekte sind unvorhersehbare und unvermeidbare Faktoren und führen besonders bei hohen Frequenzen zu inakzeptablen Resultaten. Anstatt der üblichen Vektor-Spannung-Strom-Verhältnis-Messung wird der Reflexions- und (oder) der Transmissionskoeffizient gemessen, um die gewünschte Charakteristik der Probe zu erhalten. Die dielektrischen Messungen im Frequenzbereich 1 MHz – 1 GHz wurden mittels des Impedanz-Analysators HP4191A durchgeführt. Dabei wird ein sinusförmiges Meßsignal an die Probe angelegt und das Vektor-Spannungs-Verhältnis Γ der reflektierten Welle V_{ref} zur eingehenden Welle V_{in} detektiert (Abbildung 3.6.2).

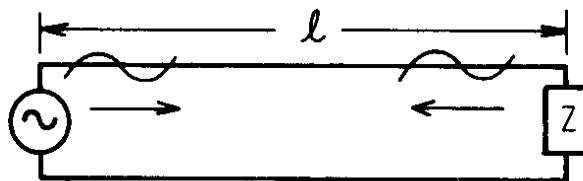


Abbildung 3.6.2: Meßprinzip des Impedanz-Analysators HP4191A.

Für den Reflexionskoeffizienten Γ bei der Länge l ergibt sich:

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-i4\pi l}{\lambda}\right) \quad (3.6.1)$$

Hierbei ist Γ_0 der Reflexionskoeffizient bei $l=0$, und λ ist die Wellenlänge der eingestrahlten Welle. Leitungsverluste (Dämpfungen) werden hierbei nicht berücksichtigt. In der Praxis wird der Meßpunkt der Kalibrierung als Referenz für die elektrische Länge genommen. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die Kalibrierung immer am Ende des eingesetzten Luftleiters vorzunehmen und als elektrische Länge nur die Stempellänge von 0,48 cm einzusetzen. Der Reflexionskoeffizient ist mit der Impedanz der Probe Z_x durch folgende Formel korreliert:

$$Z_r = \frac{Z_x}{Z_0} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \quad (3.6.2)$$

Z_r ist die auf Z_0 normierte Impedanz. Die Basisimpedanz Z_0 ist identisch mit der charakteristischen Impedanz der Meßleitung von $50 \, \Omega$.

Die Impedanz der Probe Z_x wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$Z_x = R + iX \quad (3.6.3)$$

Der reale Widerstand R und der imaginäre Widerstand X sind durch die Gleichungen (3.6.4) und (3.6.5) mit dem Reflexionskoeffizienten verknüpft.

$$R = Z_0 \frac{1 - \Gamma_x^2 - \Gamma_y^2}{(1 - \Gamma_x)^2 + \Gamma_y^2} \quad (3.6.4)$$

$$X = Z_0 \frac{2\Gamma_y}{(1 - \Gamma_x)^2 + \Gamma_y^2} \quad (3.6.5)$$

Weitere Parameter lassen sich mit dieser Impedanz bestimmen. Mit einem Ersatzschaltbild aus einem parallelen Widerstand und einem Kondensator (vgl. Kapitel 2.5) lassen sich für die Kapazität C und den Verlustfaktor D folgende Beziehungen finden:

$$C = \frac{X}{2\pi f(R^2 + X^2)}, \quad D = \frac{R}{X} \quad (3.6.6)$$

Die Berechnung der komplexen Dielektrizitätskonstanten erfolgt wie in Kapitel 2.5 beschrieben.

Die trotz Längenkompensation im Gerät unvermeidbaren Phasen- und Verlustfehler müssen durch eine Kalibrierung korrigiert werden. Hierzu werden bei den gleichen Frequenzen, bei denen die Probe untersucht werden soll, drei Messungen an Eichimpedanzen ($0\ \Omega$, $50\ \Omega$ und $0\ \text{S}$) durchgeführt. Die Phasenfehler werden von der Meßbrücke gespeichert und dienen zur automatischen Korrektur der Meßwerte. Jede einzelne Messung stellt also einen Vergleich der Probenimpedanz mit den Eichimpedanzen dar. Die Meßgenauigkeit entspricht bei $50\ \Omega$ der Genauigkeit der Eichimpedanzen und nimmt zu größeren und kleineren Werten hin entsprechend der Gleichung (3.6.2) ab. Abbildung 3.6.3 zeigt den Reflexionskoeffizienten als Funktion der Impedanz. Die asymptotische Annäherung an den Reflexionskoeffizienten $\Gamma = 1$ bedeutet einen größeren Einfluß eines Meßfehlers auf die Impedanz. Hieraus folgt ein optimaler Kapazitätsbereich von $3\ \text{pF}$ ($1\ \text{GHz}$) – $3000\ \text{pF}$ ($1\ \text{MHz}$).

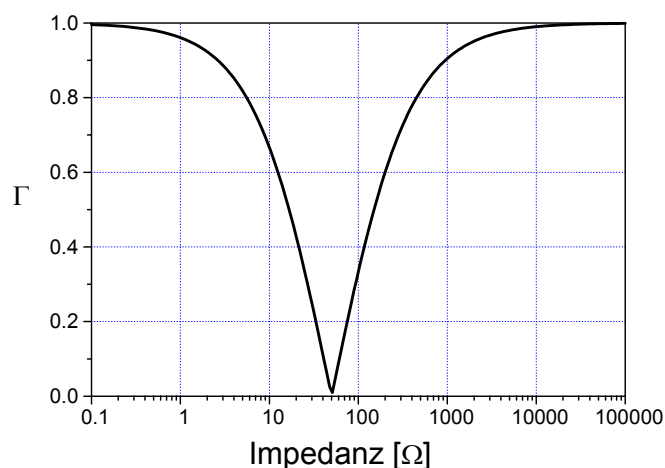


Abbildung 3.6.3: Reflexionskoeffizient Γ als Funktion der Impedanz.

Der Meßadapter wurde so umgestaltet, daß überall die $50\ \Omega$ Geometrie bewahrt bleibt (Abbildung 3.6.4). Somit ist sowohl der innere als auch der äußere Leiter konisch erweitert, da abrupte Änderungen der Geometrie unerwünschte Reflexionen verursachen, die besonders bei höheren Frequenzen ($> 500\ \text{MHz}$) aussagefähige Messungen unmöglich machen. Als Abstandshalter dienen gestanzte Teflon- oder Mylar-Ringe mit einer Dicke von $20\text{-}100\ \mu\text{m}$. Für die Leerkapazitäten ergeben sich somit Werte im Bereich von $2\text{-}10\ \text{pF}$. Dies ist ideal für Untersuchungen bei hohen Frequenzen. Die Genauigkeit der Messung bei $1\ \text{MHz}$ ist durch die Leerkapazität von $2\text{-}10\ \text{pF}$ limitiert und die Meßwerte bei niedrigen Frequenzen streuen stärker. Erst mit dem neu konzipierten Meßadapter sind Messungen im gesamten

Frequenzbereich möglich. Insbesondere die dielektrischen Messungen an den Cyclohexylcarbonitrilen (Kapitel 7) führten mit diesem Meßadapter zu qualitativ deutlich besseren Ergebnissen.

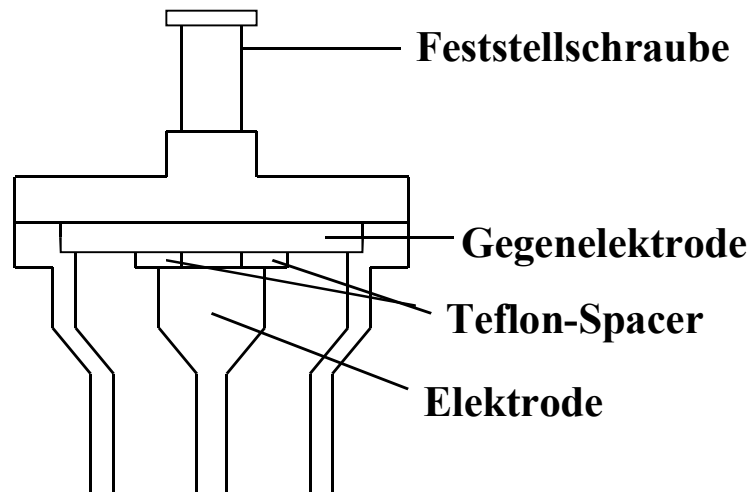


Abbildung 3.6.4: Entwickelter Probenhalter für den Impedanz-Analysator HP4191A.

Abbildung 3.6.5 zeigt den Aufbau der Gasheizung am Reflektometer HP4191A für die temperierten dielektrischen Messungen im Frequenzbereich von 1 MHz – 1 GHz. Zur Kühlung wurde eine Messingmanschette in Verbindung mit einem Kryostaten verwendet.

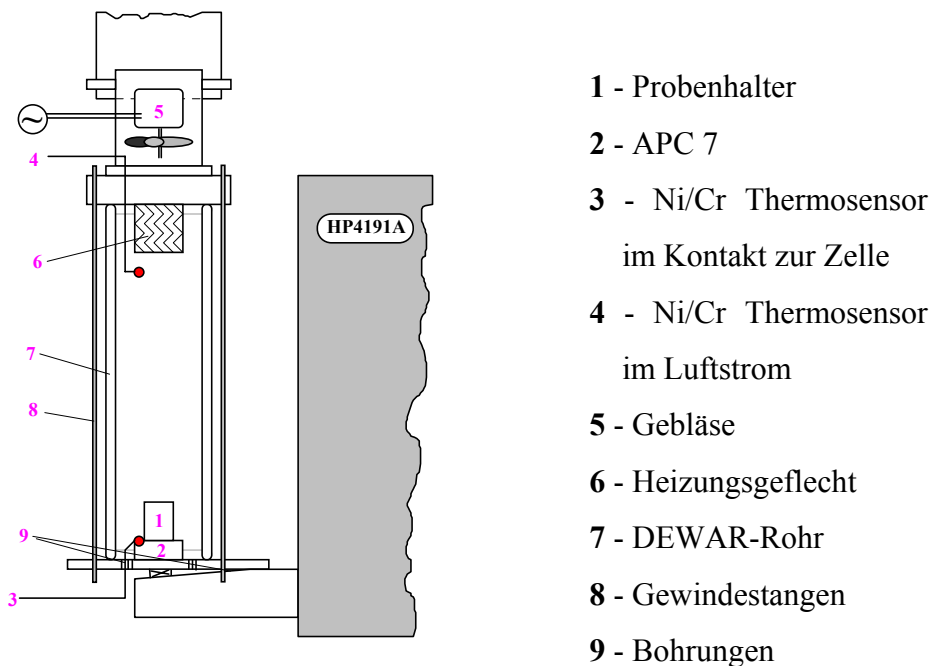


Abbildung 3.6.5: Aufbau mit Gasheizung am Reflektometer HP4191A für temperierte dielektrische Messungen im Frequenzbereich von 1 MHz – 1 GHz.

4 Herstellung und Optimierung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen

Die Herstellung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen ist ein im gewissen Sinne „alchemischer“ Prozeß. Häufig gelingt es erst basierend auf langjährigen empirischen Erfahrungen bestimmte Eigenschaften einer Mischung im voraus abzuschätzen. In der Literatur sind mit wenigen Ausnahmen [Ber92, Los91] meist nur Mischungsuntersuchungen mit geringer Anwendungsrelevanz zu finden. Teilweise liegen widersprüchliche Daten vor. So wurde für verschiedene chirale Dotierstoffe eine lineare Abhängigkeit der spontanen Polarisierung von der Dotierstoffkonzentration gefunden [Osi96, Ste91], während andere Untersuchungen starke Nicht-Linearitäten in diesem Verhalten aufzeigten [Ber92, Ste93, Los91, Che93]. Als Erklärung wurde bei diesen Arbeiten die Position des chiralen Zentrums relativ zum „starren aromatischen Kern“ des Moleküls herangezogen. Man kann von folgenden allgemeinen Tendenzen ausgehen:

- 1) Die chiralen Parameter skalieren meist mit der chiralen Dotierstoffkonzentration. Mit zunehmender Konzentration an chiralen Dotierstoff nimmt die inverse Helixganghöhe [Ker87] und die spontane Polarisierung [Ber92, Haa99, Osi96, Ste91, Ste93] zu.
- 2) Die achiralen Parameter (Tiltwinkel, Rotationsviskosität, Phasensequenz, etc.) hängen von der gesamten Mischungszusammensetzung ab. Da die chiralen Dotierstoffe meist sterisch anspruchsvoller sind als die achiralen Matrixbestandteile, nimmt die Rotationsviskosität mit zunehmender Dotierstoffkonzentration zu [Haa99, Ber98].
- 4) Chirale Verbindungen mit drei aromatischen Ringen im Molekülzentrum, beispielsweise Terphenyle [Los91] und Biphenylpyrimidine [Kod90, Shi90], sind zu bevorzugen, da sie höhere spontane Polarisierungen und geringere Rotationsviskositäten aufweisen als die entsprechenden chiralen Verbindungen mit zwei aromatischen Ringen.
- 5) Moleküle mit zwei (symmetrischen) chiralen Gruppen führen meist zu einer Verdopplung der spontanen Polarisierung [Shi90, Yos89, Los91, Gee88].
- 6) Biphenylpyrimidine weisen geringere Rotationsviskositäten als ihre Phenylanaloge auf [Ber92, Ber98, Haa99].

Zur Herstellung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen sind dies aber nur allgemeine Ansatzpunkte, die im konkreten Fall immer noch überprüft werden müssen. So können sich beispielsweise auch zwei chirale Zentren teilweise kompensieren [Die96] und nicht synergetisch wirken. Desweiteren muß auch die Löslichkeit des Dotierstoffes, die Phasensequenz und die Orientierbarkeit der Mischung in einer Zelle beachtet werden.

Zur Optimierung bestimmter elektro-optischer Parameter, wie z.B. Tiltwinkel, Schaltzeit und effektive Doppelbrechung, einer Mischung für ihren Einsatz in Lichtmodulatoren, Phasengittern, Holographiesystemen und Reflexionsdisplays wurden systematische Untersuchungen mit der selektiven Variation einzelner Bestandteilkomponenten unternommen. Hieraus wurden allgemeine Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Mischungen gewonnen. Dies erst ermöglichte es, ferroelektrische flüssigkristalline Mischungen gezielt zu optimieren.

4.1 Variation der molekularen Konstitution chiraler Dotierstoffe

Neben der achiralen Wirtssubstanz, die einen wesentlichen Einfluß auf die Viskosität der Gesamtmischung hat, haben die chiralen Dotierstoffe eine dominante Auswirkung auf die chiralitätsbedingten Eigenschaften ferroelektrischer flüssigkristalliner Mischungen, namentlich auf die spontane Polarisierung P_s und damit auch auf die Schaltzeit. Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Einflüsse diverser Dotierstoffe auf die chiralitätsbedingten Eigenschaften systematisch untersucht unter Beibehaltung der gleichen achiralen Wirtssubstanz, die sich aus folgenden beiden Komponenten *P6O8* und *BP56* zusammensetzt (Abbildung 4.1.1). Die Mischung im Verhältnis 65% *P6O8* und 35% *BP56* (Angaben in Gew.%) hat die Phasensequenz SmC 62°C SmA 67°C N 93°C Iso. Das Auftreten der nematischen Phase bei höheren Temperaturen ist ausgesprochen günstig für die benötigte uniforme Orientierung in Zellen mit planaren Randbedingungen. Desweiteren wurde diese Mischung ausgewählt, da die SmC-Phase bei Raumtemperatur auftritt und einen breiten Existenzbereich aufweist.

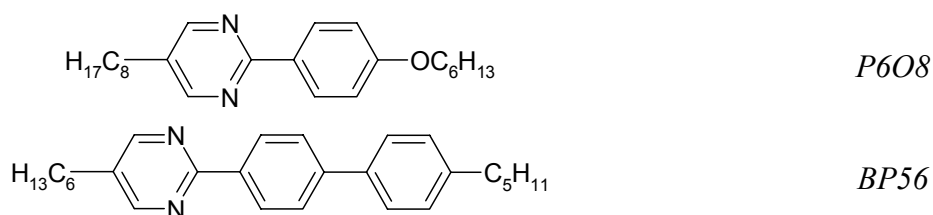


Abbildung 4.1.1: Chemische Struktur der beiden Komponenten der achiralen Wirtssubstanz.

Als chirale Dotierstoffe wurden verschiedene Terphenyle zweier homologer Reihen verwendet, wobei die Moleküle zwei chirale Zentren besitzen. In Abbildung 4.1.2 sind diese Verbindungen mit den verwendeten Abkürzungen aufgeführt. Die Verbindungen *D1* und *D2* sind homologe Reihen mit den Vertretern $n=2,3,4$ und 6 für (*D1-n*) und $n=2,3,4,6,7,8$ für (*D2-n*). Desweiteren wurden noch die Einzelmoleküle *D3* und *D4* als chirale Dotierstoffe eingesetzt. Der Dotierstoff *D3* besitzt durch das Chloratom ein größeres Dipolmoment gegenüber den Verbindungen *D1* und *D2*; beim Dotierstoff *D4* entfällt die Carbonylgruppierung, dies sollte zu einem geringeren transversalen Dipolmoment führen. Die Untersuchungen sollten zeigen, welche Auswirkungen das molekulare Dipolmoment auf die spontane Polarisierung und Schaltzeit haben.

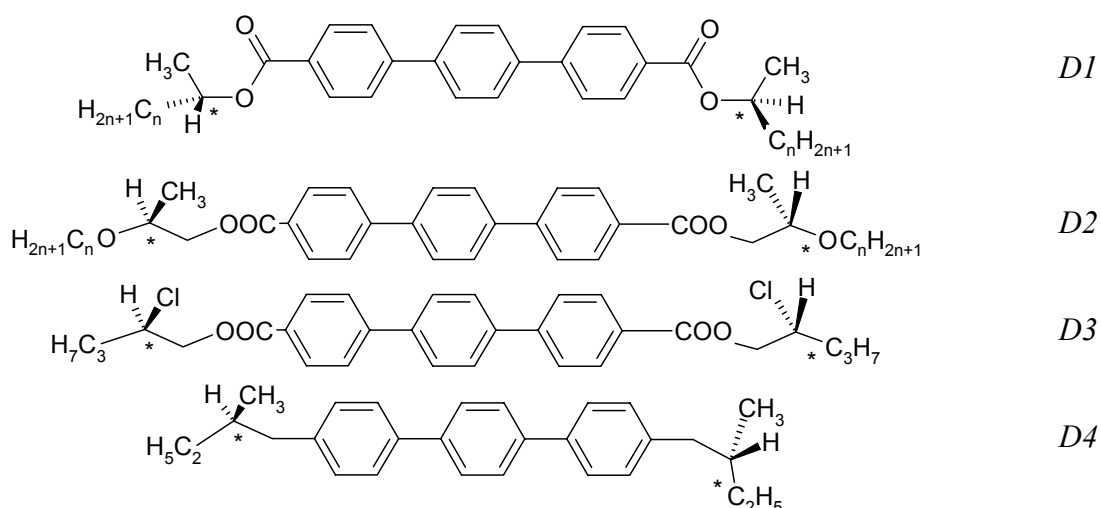


Abbildung 4.1.2: Chemische Struktur der verwendeten chiralen Dotierstoffe D1-D4.

Die Verbindungen *D1-D4* wurden als chirale Dotierstoffe ausgewählt, da sie auch in geringer Konzentration eine moderate spontane Polarisierung induzieren und mit der achiralen Matrix gut mischbar sind. Der Einfluss der chiralen Dotierstoffe auf das Phasenverhalten der Mischung, bestehend aus der achiralen Wirtssubstanz (35 Gew.% *BP56* und 65 Gew.%

P6O8) und einem Dotierstoff, wurde für die Verbindungen *DI-D4* untersucht. Dabei wurden die achiralen Parameter (Direktorneigungswinkel Θ und Rotationsviskosität γ_φ) sowie die chiralen Parameter (spontane Polarisierung P_s und Schaltzeit τ) aller hergestellten ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen bestimmt. Hierbei sollten Trends der ferroelektrischen flüssigkristallinen Eigenschaften der Mischungen aufgezeigt werden. Im einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Variation der Länge der Alkylkette des Dotierstoffes bei gleicher Dotierstoffkonzentration
- Variation der Dotierstoffkonzentration bei konstanter Alkylkettenlänge des Dotierstoffes
- Variation des chiralen Anteils des Dotierstoffes bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Mischung
- Variation der Molekülkonstitution (Flexibilität, Dipolmoment) bei gleicher Dotierstoffkonzentration

Die erzielten Ergebnisse sollen im folgenden dargestellt und bezüglich genereller Trends diskutiert werden.

4.1.1 Phasensequenzen der Mischsysteme

Abbildung 4.1.3 zeigt das Phasenverhalten der hergestellten Mischsysteme mit den verschiedenen Vertretern *DI-n* als chiralen Dotierstoff in einer Beimischung von 10 Gew.%. Die SmC*-Phase ist mit zunehmender Länge der Alkylkette stabilisiert, und der smektische Phasenbereich ist gegenüber der achiralen Matrix um ca. 15°C vergrößert. Insbesondere ist der Temperaturbereich der SmC*-Phase verbreitert auf einen Bereich von Raumtemperatur bis ca. 70°C. Die Phasensequenz bleibt dabei erhalten. Dies ist für Anwendungen ferroelektrischer Flüssigkristalle ideal. Die Mischungen zeichnen sich durch ein sehr gutes Orientierungsverhalten und einen breiten Arbeitsbereich aus.

In Abbildung 4.1.4 ist das entsprechende Phasenverhalten der Mischungen mit 10 Gew.% Dotierstoff *D2-n* dargestellt. Auch hier beobachtet man eine Stabilisierung der smektischen Phasen gegenüber der achiralen Matrix, unter Beibehaltung der cholesterischen Phase, die für ein gutes Orientierungsverhalten unerlässlich ist. Die Phasensequenz ist nahezu

konstant für die Vertreter *D2*-2 bis *D2*-6, wie auch für *D1*-2 bis *D1*-6 gefunden. Erst für höhere Homologe beobachtet man eine deutliche Stabilisierung der *SmA**-Phase auf Kosten der ferroelektrischen *SmC**-Phase. Die Mischung mit dem Dotierstoff *D2*-7 ist hierbei von besonderen Interesse, da der Phasenübergang *SmC**/*SmA**, an dessen Punkt der elektrokline Effekt am größten ist, bei ca. 20°C liegt. Es handelt sich dabei um ein bei Raumtemperatur elektroklines Material.

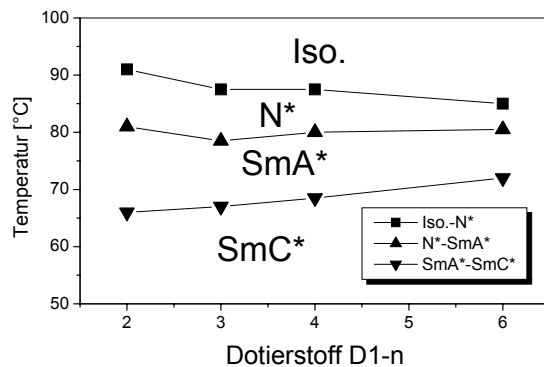


Abbildung 4.1.3: Phasenverhalten der Mischungen mit 10 Gew.% Dotierstoff *D1*-n.

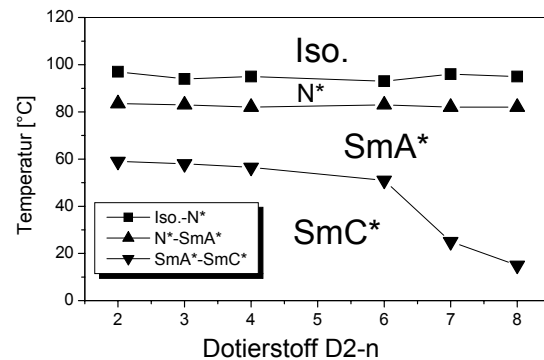


Abbildung 4.1.4: Phasenverhalten der Mischungen mit 10 Gew.% Dotierstoff *D2*-n.

Mit zunehmender Länge der Alkylkette (bis $n=6$) wird danach eine Stabilisierung der ferroelektrischen *SmC**-Phase beobachtet ohne Verlust der cholesterischen Phase. Alle Mischungen zeigen ein außergewöhnlich gutes Orientierungsverhalten in oberflächenstabilisierten Zellen mit planaren Randbedingungen.

Um einen direkten Vergleich der Dotierstoffe *D1* und *D2* als Funktion der Dotierstoffkonzentration zu erzielen, wurden die $n=6$ Homologen (*D1*-6 und *D2*-6) ausgewählt. Die entsprechenden Phasendiagramme sind in Abbildung 4.1.5 gezeigt. Mit zunehmender Konzentration von *D1*-6 bleibt wiederum die *SmC**-Phase über einen großen Temperaturbereich erhalten, allerdings bei einem fast gänzlichen Verlust der cholesterischen Phase bei großen Dotierstoffkonzentrationen. Dies führt zu einem schlechteren Orientierungsverhalten der Mischungen. Im Gegensatz dazu wird bei *D2*-6 mit zunehmender Dotierstoffkonzentration ausschließlich die *SmA**-Phase stabilisiert, dies führt bei großen Konzentrationen zu einem Verlust nicht nur der cholesterischen Phase, sondern auch der ferroelektrischen *SmC**-Phase. Für elektro-optische Anwendungen auf der Basis ferroelektrischer Flüssigkristalle ist demnach der Dotierstoff *D1* schon aufgrund seines Phasenverhaltens zu bevorzugen.

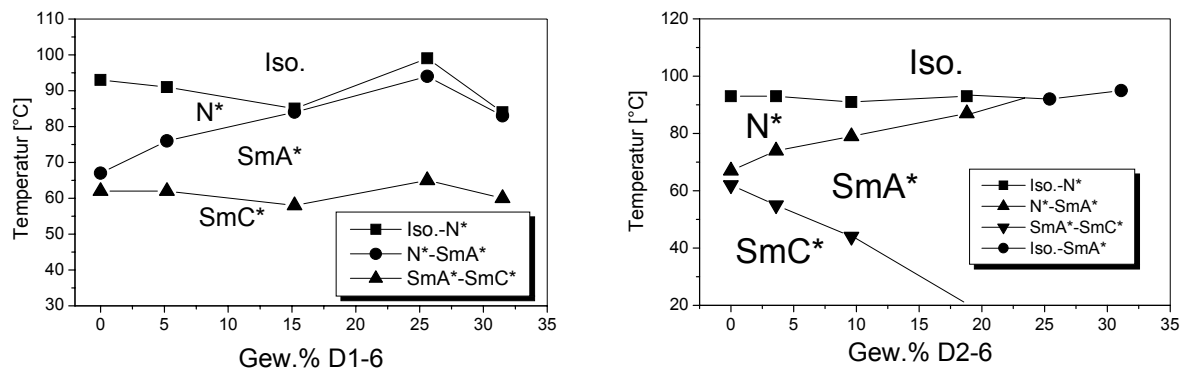


Abbildung 4.1.5: Phasendiagramme für die Variation der Konzentration von D1-6 (links) und D2-6 (rechts).

Im folgenden sind die Phasenabfolgen der hergestellten Mischungen mit dem jeweiligen Dotierstoff (D3 oder D4) für eine Konzentration von 10 Gew.% angegeben:

Mischung mit 10 Gew.% D3: Iso. 95°C N* 79°C SmA* 62°C SmC* < 20°C Krist.

Mischung mit 10 Gew.% D4: Iso. 92°C N* 64°C SmA* 61°C SmC* < 20°C Krist.

Im Falle der Mischung mit 10 Gew.% D3 beobachtet man wie erwartet eine Stabilisierung der smektischen Phasen auf Kosten der nematischen Phase der achiralen Matrix, ähnlich wie bei dem Dotierstoff D2-3. Bei der Mischung mit 10 Gew.% Dotierstoff D4 wird die cholesterische Phase im Vergleich zu D2-2 deutlich stabilisiert. Der chirale Dotierstoff zeigt durch die direkte Anknüpfung der Seitengruppen an den starren Molekülmittekteil über die CH₂-Gruppen eine zunehmende Flexibilität.

4.1.2 Elektro-optische Parameter der Mischsysteme

Wichtige elektro-optische Parameter für die Anwendung ferroelektrischer LC-Mischungen sind zum einen der Schaltwinkel 2Θ , der über die transmittierte Lichtintensität entscheidet, zum anderen die spontane Polarisation \mathbf{P}_s sowie die Rotationsviskosität γ_φ , die im wesentlichen die Geschwindigkeit des Schaltprozesses bestimmen. Die Rotationsviskosität wird maßgeblich durch die achirale Matrix beeinflusst. Sekundärer Parameter ist die Schaltzeit $\tau = \gamma_\varphi / (\mathbf{P}_s \mathbf{E})$, \mathbf{E} steht hierbei für das elektrische Feld. Für Anwendungen interessant sind dabei im wesentlichen die Parameter in der ferroelektrischen SmC*-Phase fern des

Phasenüberganges in die paraelektrische SmA*-Phase. Im folgenden werden alle Werte bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) für eine Konzentration der chiralen Dotierstoffe von 10 Gew.% angegeben und diskutiert.

Bei einer Verlängerung der Alkyl- ($D1-n$) bzw. Alkoxy-Kettenlänge ($D2-n$) der chiralen Dotierstoffe beobachtet man einen nahezu konstanten Tiltwinkel Θ für alle Vertreter einer homologen Reihe. Dieser liegt bei ca. 22° im Falle der $D1-n$ Homologen und bei ca. 8° für die $D2-n$ Homologen, wie in Abbildung 4.1.6 gezeigt. Da man für einen Schaltwinkel $2\Theta = 45^\circ$ einen maximalen Intensitätsunterschied zwischen Hell- und Dunkelzustand erhält, sind die Mischungen mit den Dotierstoffen $D1-n$ ideal vom Gesichtspunkt vieler Anwendungen, während die Schaltwinkel der Mischungen mit den Dotierstoffen $D2-n$ zu klein sind.

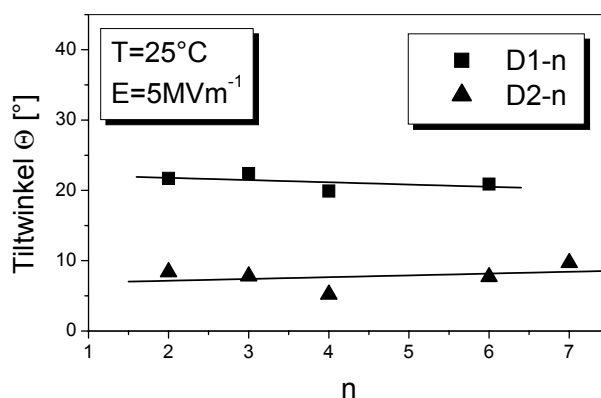


Abbildung 4.1.6: Tiltwinkel als Funktion der Kettenlänge n ($(\text{CH}_2)_n\text{H}$) für 10 Gew.% der chiralen Dotierstoffe $D1-n$ und $D2-n$.

Die spontane Polarisation \mathbf{P}_s weist bei gleicher Konzentration der Dotierstoffe $D1-n$ interessanterweise ein Maximum für das Homologe $n=4$ auf (Abbildung 4.1.7 (a)), während man für die Dotierstoffe $D2-n$ ansteigende \mathbf{P}_s -Werte mit Verlängerung der Alkoxykettenlänge beobachtet (Abbildung 4.1.7 (b)). Ein ähnliches Verhalten der Dotierstoffe $D1-n$ wurde auch an Mischungen mit einer anderen achiralen Matrix beschrieben [Che93]. Es fällt dabei auf, daß die Fähigkeit der Induzierung einer spontanen Polarisation bei den Dotierstoffen $D1-n$ um eine Größenordnung höher liegt als bei den Dotierstoffen $D2-n$. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die chirale Gruppe der $D1-n$ Moleküle im Vergleich zu den $D2-n$ Molekülen näher an den starren, polarisierbaren Mittelteil des Mesogens gekoppelt ist. Durch die Rotation der chiralen Endgruppe um die CH_2 -Gruppe wird im Falle der Dotierstoffe $D2-n$ die spontane Polarisation durch Mittelung stark reduziert. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Befunde des Dotierstoffes $D3$. Ersetzt man die CH_3 -Gruppe am chiralen Zentrum durch ein Chloratom, so beobachtet man aufgrund des größeren Dipolmomentes

üblicherweise eine starke Zunahme der spontanen Polarisation. Mit einem P_S -Wert von 6.3 nC cm^{-2} für den Dotierstoff *D3* (mit CH_2 -Gruppe) ist dies im Vergleich zu *D2-3* (ebenfalls mit CH_2 -Gruppe) auch der Fall, wobei der P_S -Wert trotzdem deutlich unter dem für *D1-3* (ohne CH_2 -Gruppe) liegt. Wird am starren Mittelteil auch noch die COO -Gruppe durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt (Dotierstoff *D4*), ist die spontane Polarisation so gering, daß sie nicht mehr meßbar ist. Bei Untersuchungen an anderen chiralen Dotierstoffen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten [Los91].

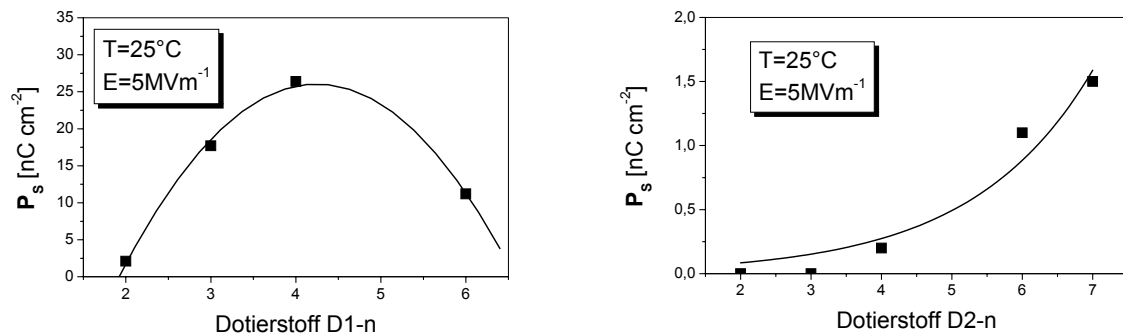


Abbildung 4.1.7: Spontane Polarisation für Mischungen mit 10 Gew.% der Dotierstoffe (a) *D1-n* (links) und (b) *D2-n* (rechts).

Für die hergestellten Mischungen mit 10 Gew.% der Dotierstoffe *D1-n* und *D2-n* wurde eine Abnahme der Schaltzeit τ mit zunehmender Kettenlänge beobachtet (Abbildung 4.1.8). Die Schaltzeiten der Mischungen mit den Dotierstoffen *D1-n* sind dabei um eine Größenordnung schneller als die der Mischungen mit *D2-n*. Eine Abschätzung der Rotationsviskosität γ_ϕ aus den Meßwerten zeigt, daß diese im wesentlichen unabhängig vom chiralen Dotierstoff ist (bei konstanter Konzentration), $\gamma_\phi \approx 0.02 \text{ Pa s}$, und durch die achirale Matrix bestimmt wird.

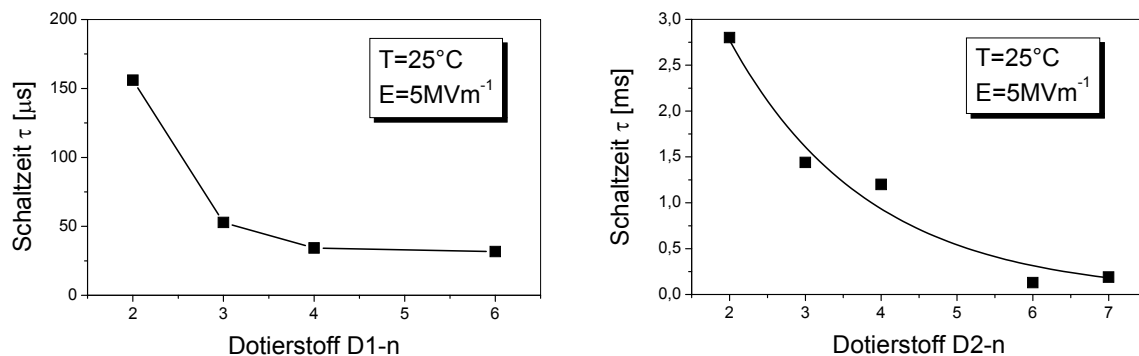


Abbildung 4.1.8: Schaltzeiten der Mischungen mit 10 Gew.% Dotierstoff *D1-n* (links) und *D2-n* (rechts).

4.1.3 Vergleich der elektro-optischen Eigenschaften der Mischungen bei Variation der chiralen Komponente

Zur Untersuchung des Einflusses der Dotierstoffkonzentration von *D1* und *D2* auf die elektro-optischen Eigenschaften der Mischungen wurden die Verbindungen *D1-6* und *D2-6* gewählt und der achiralen Matrix bis zur Löslichkeitsgrenze von ca. 35 Gew.% zugesetzt. Im Falle von *D2-6* konnten aufgrund des beobachteten Phasenverhaltens (Stabilisierung der SmA*-Phase auf Kosten der SmC*-Phase, siehe Kapitel 4.1.1) die ferroelektrischen flüssigkristallinen Eigenschaften der hergestellten Mischungen nur bis zu einer Dotierstoffkonzentration von 10 Gew.% bestimmt werden. Die folgende Diskussion bezieht sich deshalb vor allem auf den Dotierstoff *D1-6*, wobei die aufgezeigten Trends auch durch Untersuchungen an Mischungen mit *D2-6* (im Bereich bis 10 Gew.%) qualitativ bestätigt wurden.

Der Tiltwinkel Θ ist als achirale Größe im wesentlichen unabhängig von der Konzentration des chiralen Dotierstoffes (Abbildung 4.1.9 (a)) und steigt nur unwesentlich mit zunehmender Konzentration von *D1-6* an. Die spontane Polarisation P_s hingegen nimmt als chiral induzierte Größe stark zu mit steigender Dotierstoffkonzentration (Abbildung 4.1.9 (b)). Dabei sollte bemerkt werden, daß dieser Anstieg nicht linear ist, wie es häufiger [Los91, Ber92] im Bereich geringer Konzentrationen (<5%) beobachtet wurde. Das nicht lineare Verhalten von *D1-4* mit einer anderen achiralen Matrix wurde auch von Beresnev et al. [Ber92] beschrieben. Der Grund hierfür liegt in der deutlich veränderten chemischen Zusammensetzung der Mischungen für große Dotierstoffkonzentrationen und den damit veränderten intermolekularen Wechselwirkungen. Im folgenden Abschnitt wird auf diesen Punkt näher eingegangen. Verbunden mit dem Ansteigen der spontanen Polarisation ist wie erwartet eine Verringerung der Schaltzeiten τ mit zunehmender Konzentration des chiralen Dotierstoffes, wie in Abbildung 4.1.9 (c) gezeigt. Schätzt man aus den Meßwerten die Rotationsviskosität γ_ϕ als Funktion der Dotierstoffkonzentration ab, so nimmt diese mit steigender Konzentration von *D1-6* um ca. eine Größenordnung zu (Abbildung 4.1.9 (d)). Auch dies ist durch eine deutliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Mischung zu erklären (siehe Kapitel 4.1.4).

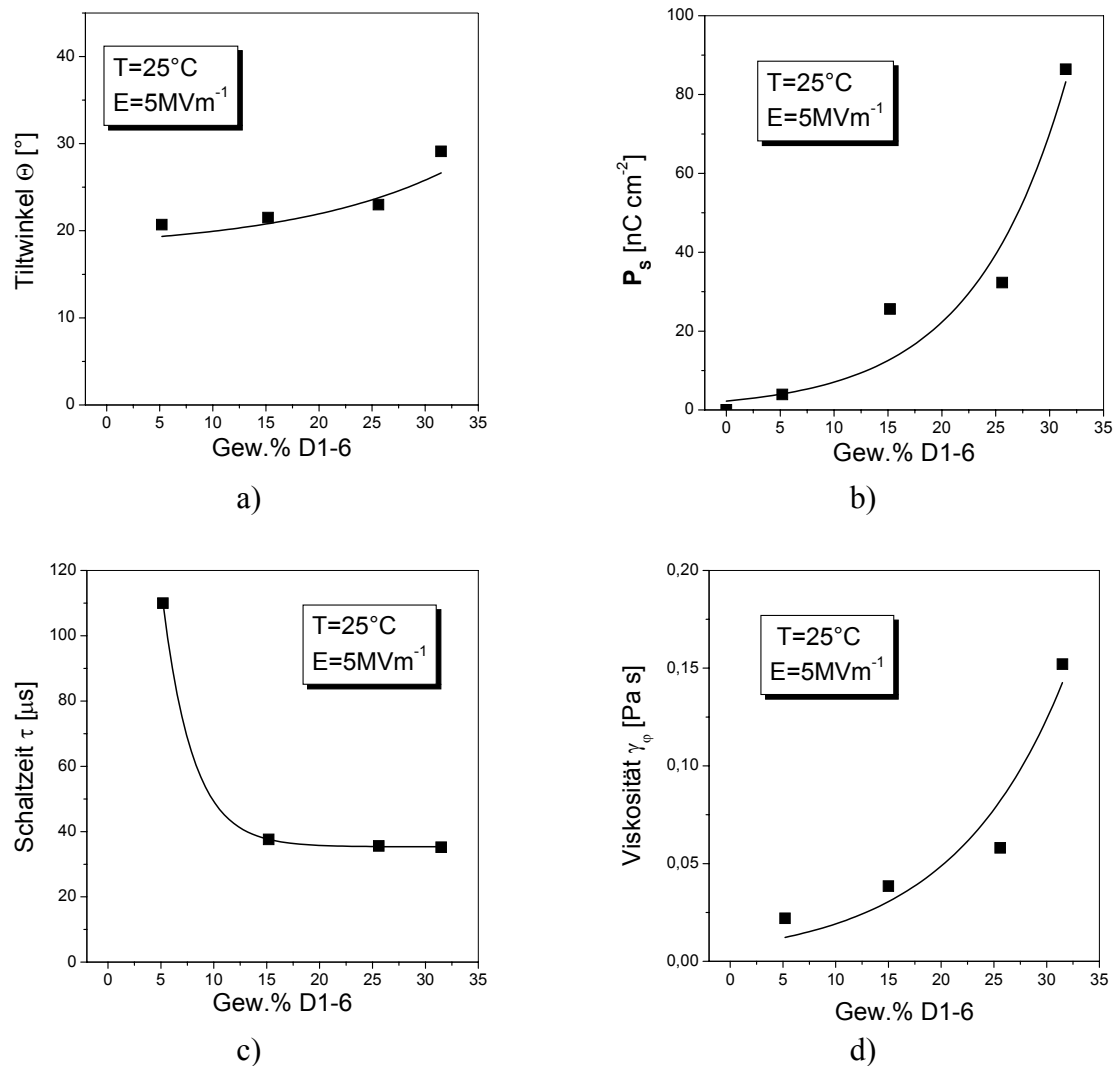


Abbildung 4.1.9: Elektro-optische Parameter bei Variation der Dotierstoffkonzentration D1-6. (a) Tiltwinkel, (b) spontane Polarisation, (c) Schaltzeit und (d) Rotationsviskosität.

4.1.4 Variation der chiralen Komponente bei gleicher chemischer Zusammensetzung

Um die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Mischung für unterschiedliche Konzentrationen des chiralen Dotierstoffes zu eliminieren, wurde D1-2 durch eine Mischung des chiralen Dotierstoffes und der entsprechenden Meso-Verbindung ersetzt und in einer Gesamtkonzentration von 32 Gew.% der achiralen Matrix beigelegt. Der Anteil des chiralen Dotierstoffes wurde dabei im Bereich zwischen 5 Gew.% (16% chiral, 84% achiral) und 32 Gew.% (100% chiral) variiert. Wie erwartet ist die Phasenabfolge für alle Mischungen gleich und die elektro-optischen Parameter können nunmehr bei gleicher

chemischer Zusammensetzung als Funktion der chiralen Dotierstoffkonzentration bestimmt werden.

Der Tiltwinkel ist ein achiraler Parameter der Mischung und ändert sich somit nicht mit der Konzentration des chiralen Dotierstoffes, wie in Abbildung 4.1.10 (a) dargestellt. Die spontane Polarisation P_s nimmt mit steigender Konzentration der chiralen Komponente von Null an linear zu (Abbildung 4.1.10 (b)). Dies ist verbunden mit einem hyperbolischen Abfall der Schaltzeit τ (Abbildung 4.1.10 (c)). Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 4.1.3 ist bei gleicher chemischer Zusammensetzung die Rotationsviskosität γ_φ unabhängig von der Chiralität des Systems (Abbildung 4.1.10 (d)). Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Nicht-Linearitäten im Konzentrationsverhalten der spontanen Polarisation im wesentlichen durch die Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Mischung bedingt sind und nicht primär Folge der Konstitution des chiralen Dotierstoffes.

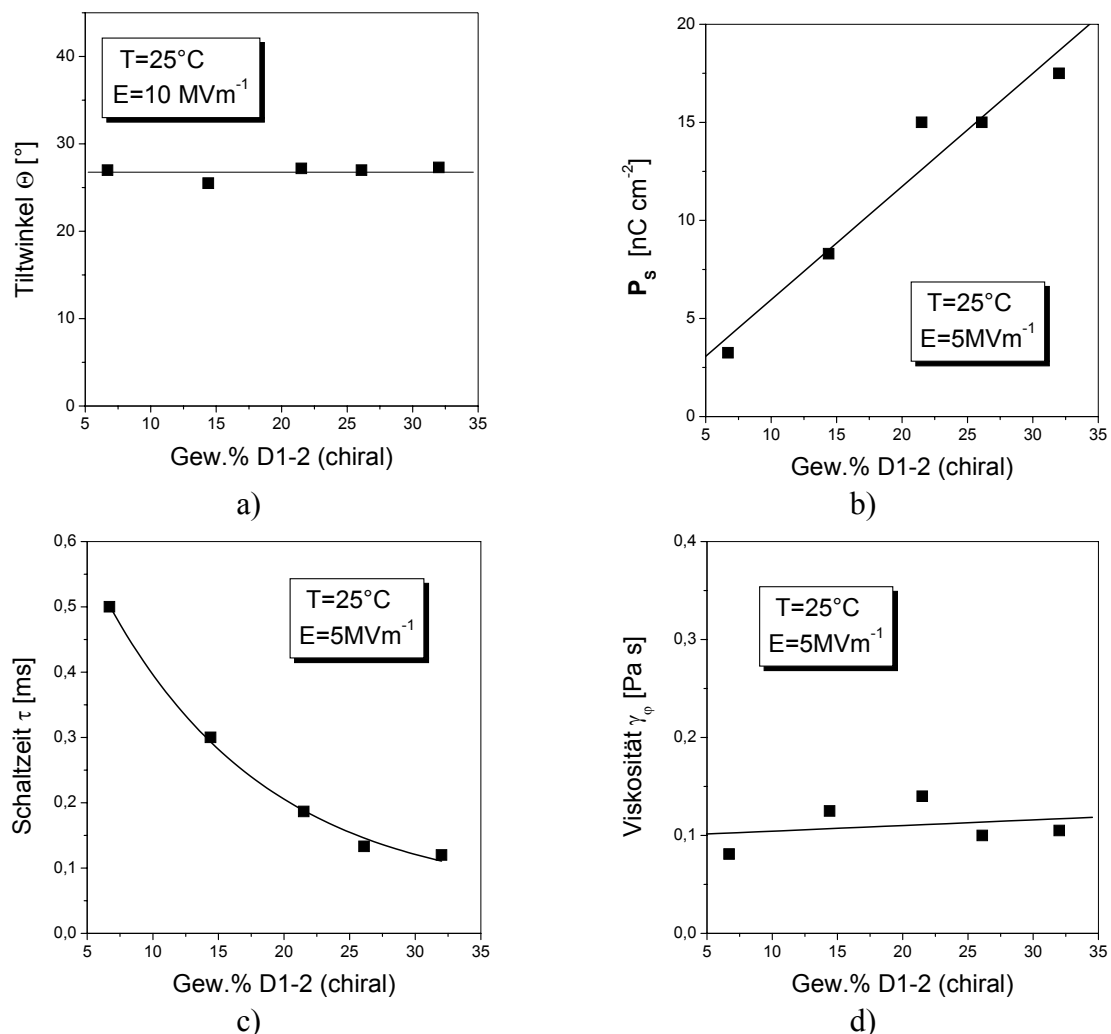


Abbildung 4.1.10: Elektro-optische Parameter als Funktion der chiralen Dotierstoffkonzentration von D1-2 bei konstanter chemischer Zusammensetzung (a) Tiltwinkel, (b) spontane Polarisation, (c) Schaltzeit und (d) Viskosität.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei der Bestimmung der Einflüsse chiraler Dotierstoffe unbedingt darauf geachtet werden muß, daß dies bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Mischung geschieht. Nur so können die chiralen Wechselwirkungen und Einflüsse von denen der achiralen getrennt werden.

4.1.5 Schlußfolgerungen

Der Einfluß der chemischen Konstitution auf das Phasenverhalten und die Induktion chiral bedingter elektro-optischer Parameter ferroelektrischer Flüssigkristallmischungen wurde für verschiedene chirale Dotierstoffe eingehend untersucht. Dabei wurden Raumtemperatur-ferroelektrische Mischsysteme mit hohem Anwendungspotential entwickelt. Diese weisen, neben einer ausgezeichneten Orientierungsfähigkeit in kommerziellen Flüssigkristallzellen, eine moderate spontane Polarisierung im Bereich von 10-20 nCcm⁻² auf. Dies führt zu einer verminderten Tendenz der Defektbildung (Chevron-Defekte). Trotz moderater Werte der spontanen Polarisierung zeigen die hergestellten Mischungen aufgrund der geringen Viskosität der achiralen Matrix schnelle Schaltzeiten bis in den Bereich von 40 µs bei Raumtemperatur; sie eignen sich somit für Anwendungen in Anzeigeelementen oder in optischen Shuttern. Als Beispiel sei hier die Mischung mit 10 Gew.% *D1-6* genannt.

4.2 Optimierung der achiralen Matrix

Die achirale Matrix ist im wesentlichen für die Phasensequenz, Viskosität und Doppelbrechung der Mischungen verantwortlich. Eine sorgfältige Wahl der achiralen Matrix ist deshalb wichtig für die Herstellung von FLC-Mischungen für potentielle Anwendungen. Die verschiedenen Komponenten spielen dabei unterschiedliche Rollen (Abbildung 4.2.1). Diese Untersuchungen erfolgten mit jeweils 5 Gew.% *D1-4* und wurden von Dr. E. P. Pozhidaev im Rahmen einer gemeinsamen Publikation durchgeführt [Haa99]. Phenylpyrimidine zeichnen sich beispielsweise durch eine geringere Viskosität aus als ihre Phenyl-Homologen. Da die Viskosität direkt die beobachteten Schaltzeiten beeinflusst, ist deren Minimierung von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund wurden für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen hauptsächlich Moleküle vom Strukturtyp *BP56* und *P908* verwendet. Dabei muß hervorgehoben werden, daß Biphenylpyrimidine die

Viskosität γ_ϕ stärker absenken als Phenylpyrimidine. So ist beispielsweise die Viskosität γ_ϕ der längeren starren Moleküle *BP56* nur halb so groß wie die einer SmC-Phase bestehend aus den kürzeren Molekülen *P9O8* (Abbildung 4.2.1). Dieses Verhalten wurde mit einem Rotationsdiffusionsmodell [Poz00] erklärt.

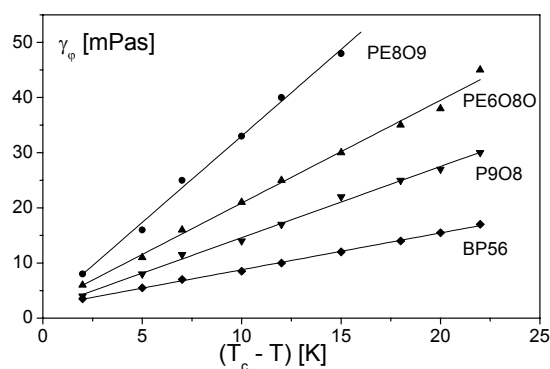
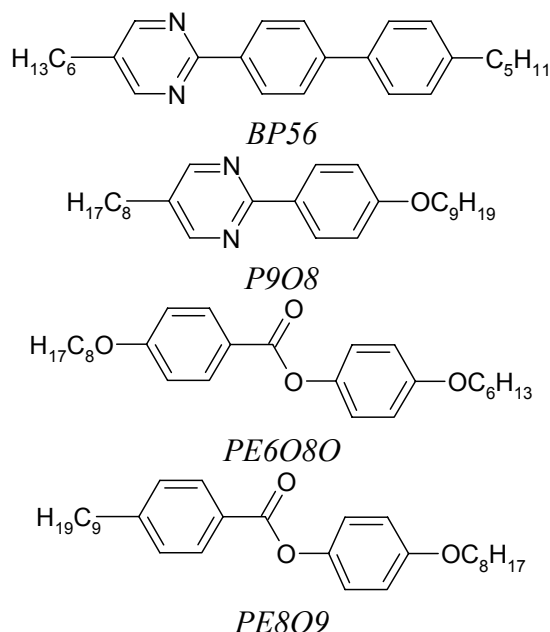


Abbildung 4.2.1: Temperaturabhängigkeit der Rotationsviskosität γ_ϕ der Verbindungen (*BP56*, *P9O8*, *PE6O8O*, *PE8O9*), die als achirale Matrix dienen [Haa99].

Ester-Verbindungen bewirken im allgemeinen eine bessere Orientierbarkeit des Flüssigkristalls in der Zelle und eine größere thermische Stabilität der Mischung, d.h. eine Absenkung des Kristallisationspunktes. Außerdem vergrößern sie den Tiltwinkel. Ein wesentlicher Nachteil der Ester-Verbindungen ist eine starke Erhöhung der Viskosität (Abbildung 4.2.1). So ist die Rotationsviskosität der Ester-Verbindungen *PE6O8O* und *PE8O9O* deutlich größer als die der Verbindungen *BP56* und *P9O8*. Da möglichst schnellschaltende ferroelektrische Mischungen hergestellt werden sollten, wurden Substanzen des Typs *PE6O8O* nicht verwendet. Die vorteilhaften Merkmale von Ester-Verbindungen wurden zum Teil ausgenutzt durch die Verwendung chiraler Ester als Dotierstoffe (z.B. FLC-13TUD, Tabelle 4.2.1). Erhöht man die Anzahl der aromatischen Ringe in der achiralen Matrixverbindung durch Verwendung von Molekülen des Strukturtyps *TPCl8O5* (Abbildung 4.2.2), hat dies auch einen positiven Einfluß auf die Doppelbrechung. Nachteilig wirkt sich dabei aus, daß die Viskosität der achiralen Matrix ansteigt [Haa99].

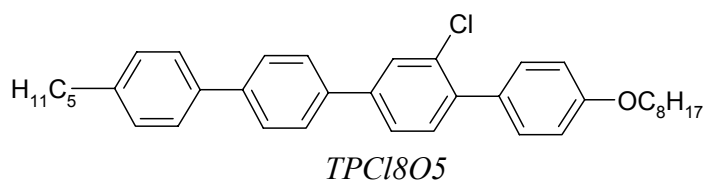


Abbildung 4.2.2: Chemische Struktur der verwendeten Mischungskomponente TPCl8O5.

Um einen möglichst breiten SmC-Phasenbereich zu erhalten, ist es vorteilhaft, in der Nähe des eutektischen Punktes der Mischung zu arbeiten. In der Tabelle 4.2.1 ist die Zusammensetzung der von Dr. E. P. Pozhidaev hergestellten und charakterisierten ferroelektrischen Mischung FLC-13TUD angegeben. Die Mischung FLC-13TUD verfügt bei 40°C über einen großen Tiltwinkel von über 35° (Abbildung 4.2.3) und eine gute V-förmige Schaltcharakteristik (Abbildung 4.2.4). Diese Mischung ist aber leider nur metastabil (unterkühlt flüssigkristallin) bei Raumtemperatur. Beim Auskristallisieren verliert sie ihre Orientierung. Durch eine Änderung des Verhältnisses der Matrixbestandteile ist die Annäherung an ein eutektisches Gemisch möglich, welches erst bei tieferen Temperaturen auskristallisiert.

Tabelle 4.2.1: Zusammensetzung der Mischung FLC-13TUD.

	<i>P9O8</i> 31.02 Gew.%
	<i>BP56</i> 23.24 Gew.%
	<i>BP8O8</i> 18.8 Gew.%
	<i>DI-4</i> 26.94 Gew.%

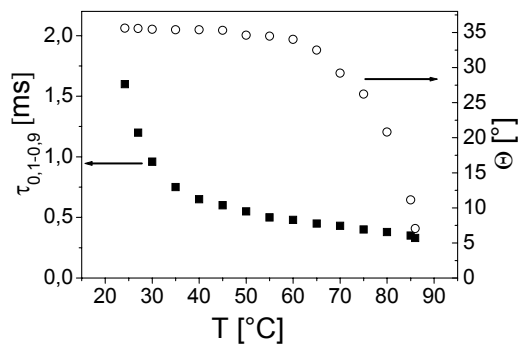


Abbildung 4.2.3: Tiltwinkel und elektro-optische Schaltzeit als Funktion der Temperatur für die Mischung FLC-13TUD.

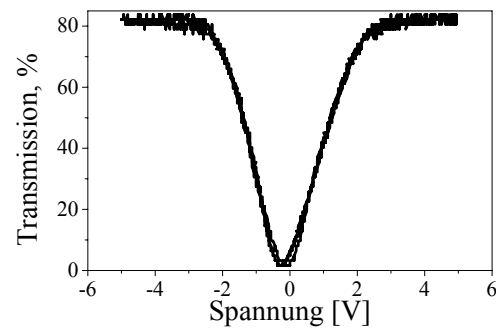


Abbildung 4.2.4: V-förmige Schaltcharakteristik von FLC-13TUD bei $T=65^{\circ}\text{C}$ und $f=60\text{ Hz}$.

Es wurden binäre Phasendiagramme aufgenommen, um den eutektischen Punkt der Mischung approximieren zu können. Hierzu wurden kalorimetrische Messungen (DSC) an allen Mischungen vorgenommen und die Phasenumwandlungspunkte als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abbildungen 4.2.5 - 4.2.7). Die Phase bei tiefen Temperaturen wird allgemein als kristalline Phase (Krist.) bezeichnet. Bei höheren Temperaturen folgt der Übergang in die smektischen Phasen. Da der Phasenübergang SmC/SmA nur sehr schwer im DSC-Diagramm zu erkennen ist, wurden die beiden Phasen insgesamt als smektische Phase (Sm) beschrieben. Durch polarisationsmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen ist dieser Phasenübergang eindeutig detektierbar. Da dies aber für die Suche nach dem eutektischen Punkt nicht von Bedeutung ist, wurde darauf verzichtet. Oberhalb der smektischen Phasen tritt bei allen Mischungen eine nematische (N) Phase auf. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt der Übergang in die isotrope Phase (Iso). Bei den Mischungen sind die Phasenübergänge verbreitert. Gerade der Übergang von der kristallinen zur smektischen Phase kann einen breiten Temperaturbereich abdecken. Das Auftreten einer zusätzlichen kristallinen Phase bei Substanz BP56 (Abbildung 4.2.8) erschwert zwar die genaue Bestimmung des binären eutektischen Punktes, dennoch läßt sich aus diesen Daten ein ternäres eutektisches Mischungsverhältnis abschätzen. Diese hergestellte „eutektische“ Mischung JG-13C4 ist bei Raumtemperatur flüssigkristallin und läßt sich zudem wesentlich besser orientieren als die Mischung FLC-13TUD (Tab. 4.2.1). Die Zusammensetzung der Mischung JG-13C4 ist im Anhang angegeben. Bei einer Temperatur von 30°C besitzt die Mischung zwar nur noch einen Tiltwinkel von $\Theta = 28^{\circ}$, doch die Schaltzeit ist mit $320\text{ }\mu\text{s}$ deutlich schneller.

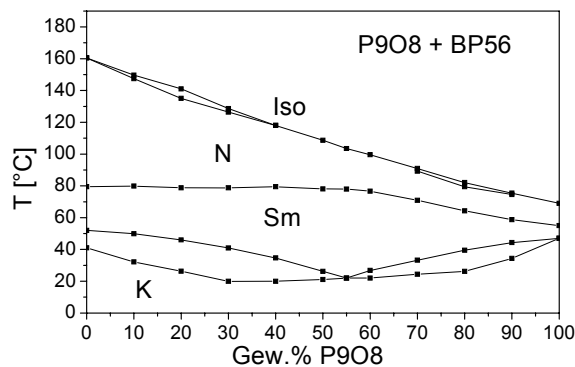


Abbildung 4.2.5: Binäres Phasendiagramm der Verbindungen P9O8 und BP56.

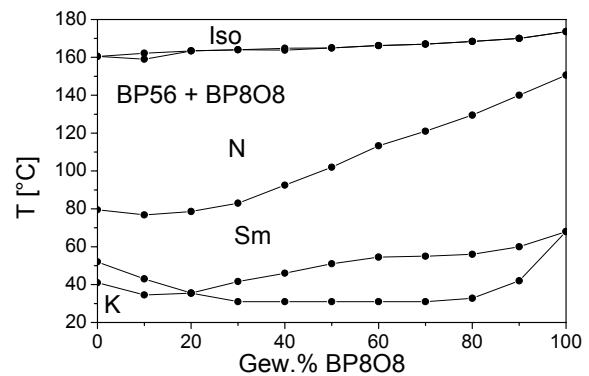


Abbildung 4.2.6: Binäres Phasendiagramm der Verbindungen BP56 und BP8O8.

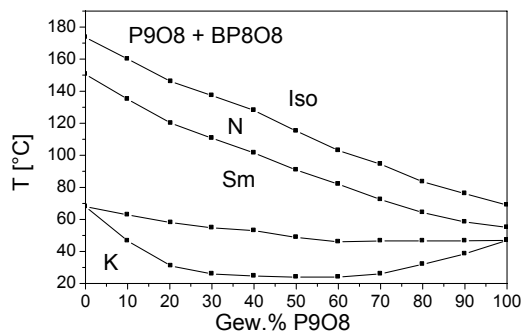


Abbildung 4.2.7: Binäres Phasendiagramm der Verbindungen P9O8 und BP8O8.

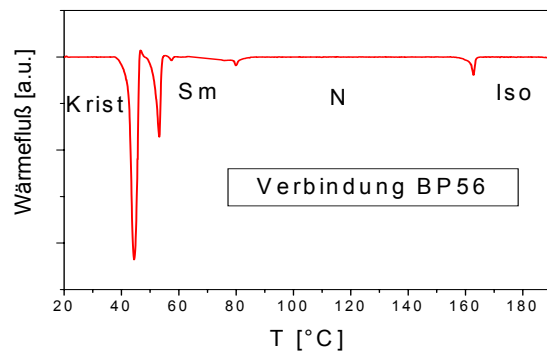


Abbildung 4.2.8: DSC-Diagramm der Verbindung BP56.

Durch weitere empirische Mischungsoptimierung wurde die Mischung JGEM1 erhalten, die eine analoge Schaltcharakteristik mit einem Tiltwinkel von 32° und einer Schaltzeit von $200 \mu\text{s}$ kombiniert. Diese hergestellte Mischung JGEM1 wurde in verschiedenen Anwendungen (siehe Kapitel 4.3) genutzt. Die chemische Zusammensetzung der Mischung JGEM1 ist im Anhang aufgeführt. Zur Optimierung der chiralen Dotierstoffe (s. Kapitel 4.1) wurde eine achirale Matrix verwendet, die aus Gründen einer einfacheren Interpretation der Ergebnisse aus nur zwei Komponenten besteht. Diese Mischung stellt nicht ein Optimum dar, sondern ist ein guter Kompromiß zwischen Einfachheit der verwendeten Verbindungen und den gewünschten Eigenschaften der achiralen Matrix. Die hergestellten Mischungen für anwendungsbezogene elektro-optische Effekte, basierend auf den hier erzielten Daten, sind komplexer (siehe Anhang).

4.3 Anwendungen der hergestellten Mischungen

Die hergestellten Mischungen wurden auf die speziellen Anforderungen der zu realisierenden Anwendungen hin optimiert.

In Kooperation mit Prof. K. Yoshino aus Osaka wurden photonische Kristalle auf der Basis von ferroelektrischen Flüssigkristallen entwickelt. Hierzu wurden die Mischungen aus Kapitel 4.1.3 eingesetzt. Mit verschiedenen Konzentrationen an chiralem Dotierstoff *DI-6* läßt sich die Helixganghöhe und damit die Wellenlänge der Selektivreflexion einstellen.

Für die Kompensation der Polarisations-Moden-Dispersion in der Datenübertragung sind mit Prof. Noé aus Paderborn Polarisationssteller mit der Mischung *JGEMI* zum Einsatz gekommen. Hier sind eine große Doppelbrechung, geringe Schaltzeiten und möglichst analoges Schalten erforderlich. Desweiteren wird versucht, einen Soleil-Babinet Kompensator mit einer sternförmigen Elektrodenanordnung zu realisieren. Eine gute homöotrope Orientierung der Mischung *JGEMI* ist hierbei unerlässlich.

Für Projektionsdisplays werden analog schaltende ferroelektrische Flüssigkristalle mit einem Tiltwinkel $> 32^\circ$ und einer Schaltzeit $< 100 \mu\text{s}$ benötigt. Auch hierfür sind die erzielten Ergebnisse der Mischungsoptimierung sehr wertvoll.

Die bei der Achema 2000 vorgestellten Exponate (2x2 Kreuzschalter, optischer Abschwächer und Depolarisator) zeigen den praktischen Nutzen der ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen. Auch der Einsatz in optisch adressierten räumlichen Lichtmodulatoren wäre möglich.

5 Polymer-Flüssigkristall-Systeme

Den Anwendungen von Polymer – Flüssigkristall Dispersionen kommt eine immer größere Bedeutung zu. Ihr elektro-optisches Anwendungspotential reicht von Lichtmodulatoren bis hin zu Anzeigeelementen. Sie bieten die Möglichkeit, die Schaltbarkeit von Flüssigkristallen mit der Flexibilität und leichten Verarbeitbarkeit von Polymeren zu kombinieren. Als Resultat erhält man flexible Folien, die sich leicht auf Glas- oder Plastiksubstrate auflaminieren lassen [Kit92, Kit94]. Ein Überblick über Flüssigkristall-Polymer-Mischungen ist in der Monographie von Crawford und Zumer [Cra96] zu finden. In diesem Kapitel werden Polymer-Flüssigkristall-Systeme mit einem hohen Polymeranteil (> 30 Gew.%), den sogenannten Polymer dispergierten Flüssigkristallen, sowie Systeme mit einem niedrigen Polymeranteil (< 10 Gew.%), den sogenannten Polymer stabilisierten Flüssigkristallen, behandelt.

5.1 Polymer dispergierte Flüssigkristalle

Kleine Flüssigkristalltropfen in einer umgebenden Polymermatrix nennt man Polymer dispergierte Flüssigkristalle (PDLCs). Es gibt einige Möglichkeiten der Herstellung dieser Systeme. Meist wird eine Mischung aus Flüssigkristall und Monomer polymerisiert [Vaz87]. Im Gegensatz zu Polymer stabilisierten Systemen (Kapitel 5.3) liegt hier ein Polymeranteil von meist 40-60 Gew.% vor. Man befindet sich also weit jenseits der Mischungsbarriere, und bei der Polymerisation setzt sofort eine Phasenseparation ein. Eine weitere Darstellungsmethode ist, eine Mischung bestehend aus einem Polymer, einem Flüssigkristall und einem Lösungsmittel herzustellen und daraus dann langsam das Lösungsmittel abzuziehen [Wes88]. Wenn der Flüssigkristall im Polymer bei erhöhten Temperaturen gut löslich ist, kann auch dies zur Herstellung von PDLCs genutzt werden ("Temperatur Induced Phase Separation" TIPS [Wu87]).

Das Funktionsprinzip eines PDLC-Anzeigeelementes, das auf Lichtstreuung basiert, ist in Abbildung 5.1.1 dargestellt [Gra96]. Hierbei wurde ein dielektrisch positiver Flüssigkristall verwendet. Im ausgeschalteten Zustand (ohne elektrisches Feld) ist der mittlere Direktor der verschiedenen Flüssigkristalltropfen isotrop verteilt. Bedingt durch die unterschiedlichen Brechungsindizes streut der Film das eingestrahlte Licht stark und der Film wirkt milchig trüb. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes lassen sich die Flüssigkristallmoleküle (der Direktor) ausrichten. Da jetzt im idealen Fall der Brechungsindex n_e des Flüssigkristalls mit dem des Polymeren n_p übereinstimmt („index matching“), kann das Licht die Folie (von eventuellen Absorptionen abgesehen) ungehindert passieren, und der Film ist transparent. Der Flüssigkristall und das Polymer müssen dabei gut aufeinander abgestimmt sein. Dieser elektro-optische Effekt kommt ohne Polarisatoren aus. Natürlich sind auch andere Schaltprozesse möglich (Flüssigkristalle mit einer negativen Dielektrizitätskonstanten, Polarisierungseffekte, usw.).

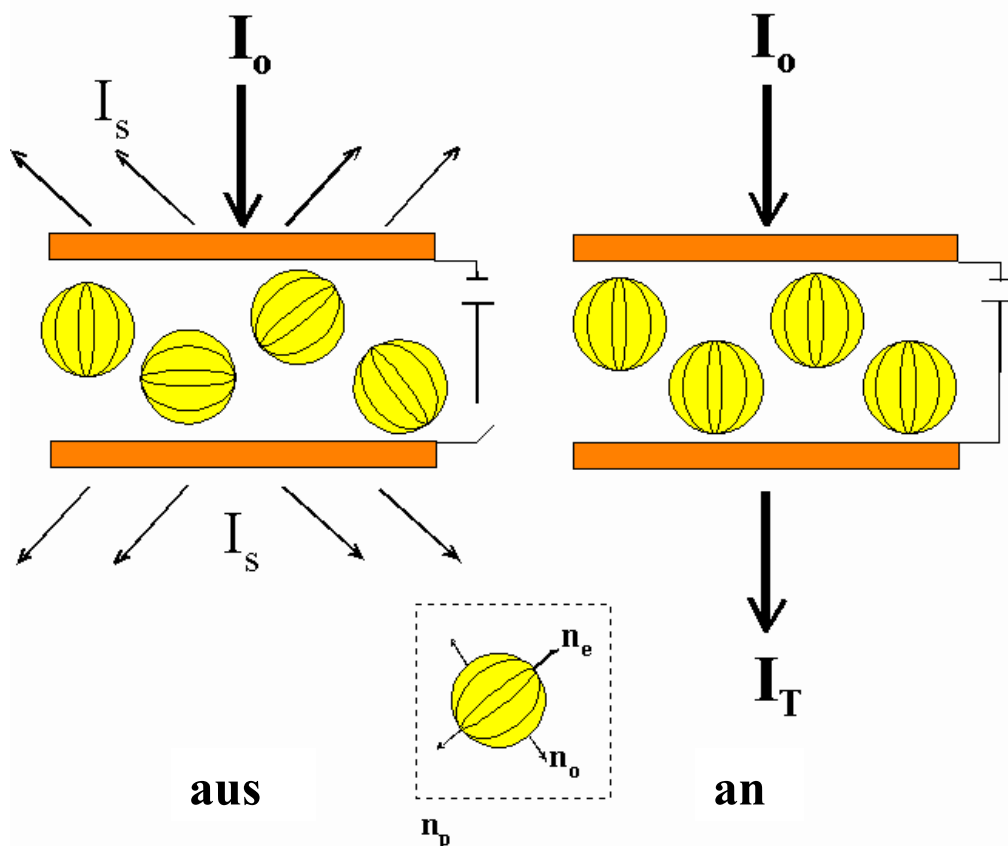


Abbildung 5.1.1: Funktionsprinzip eines PDLCs (Linien entsprechen dem Direktorfeld $\mathbf{n}(\mathbf{r})$).

5.2 Polymer dispergierte FLCs

PDLCs weisen einige Vorteile auf (Flexibilität, leichte Verarbeitbarkeit), benötigen aber häufig große Schaltspannungen und zeigen lange Schaltzeiten bis hin zu einigen Sekunden. Die Verwendung von FLCs verspricht eine deutliche Verbesserung dieser beiden Parameter. Der FLC-Direktor wird in allen Tropfen parallel zur Filmoberfläche durch eine anisotrope Streckung des Films orientiert. Mit einem elektrischen Feld kann nun der Direktor und damit die optische Achse um 2Θ (Θ ist der molekulare Tiltwinkel) geschaltet werden. Der PDFLC-Film fungiert zwischen gekreuzten Polarisatoren als Phasenplatte [Bor80], ähnlich einer planar orientierten SSFLC-Zelle [Cla80].

Ein maximaler Kontrast wird bei einem Schaltwinkel von 45° und einer Phasenverschiebung von $\pi/2$ erreicht. Ähnlich wie bei den PDLCs kann aber auch der Streueffekt ausgenutzt werden [Zyr93]. Die in dieser Arbeit verwendete ferroelektrische flüssigkristalline Mischung FLC309c wurde auf den Brechungsindex der Polybutyral-Matrix ($n_D = 1.485$) optimiert. PDFLC Modulatoren, die auf dem Streueffekt basieren, können mit *einem* Polarisator [Zyr93, Zyr93a] oder auch *ohne* Polarisator [Zyr96] eingesetzt werden. In Abbildung 5.2.1 ist das Funktionsprinzip eines PDFLCs mit einem Polarisator dargestellt. Für eine Polarität des äußeren Feldes stimmen Brechungsindex des FLCs und des Polymers nicht überein, es kommt zur Lichtstreuung (Abbildung 5.2.1 a). Für die entgegengesetzte Polarität des Feldes wird der Direktor um 2Θ geschaltet und es kommt im idealen Fall zur Übereinstimmung der Brechungsindizes. Der PDFLC-Film ist nun transparent (Abbildung 5.2.1 b). Im Prinzip handelt es sich bei den PDFLCs um drehbare Polarisatoren. Verwendet man zwei PDFLC-Zellen, kann auf den Polarisator verzichtet werden.

Die Gleichförmigkeit und Homogenität der Orientierung der ferroelektrischen Flüssigkristalle in den einzelnen Tropfen ist von entscheidender Bedeutung für die Transmissionscharakteristik [Zyr00]. Kürzlich wurden Daten eines PDFLC-Modulators mit einem Kontrastverhältnis von 50:1 und einer maximalen Lichtausbeute von 60 % vorgestellt [Zyr00]. Dort wurden auch Simulationen der optischen Eigenschaften und der Schaltcharakteristik beschrieben.

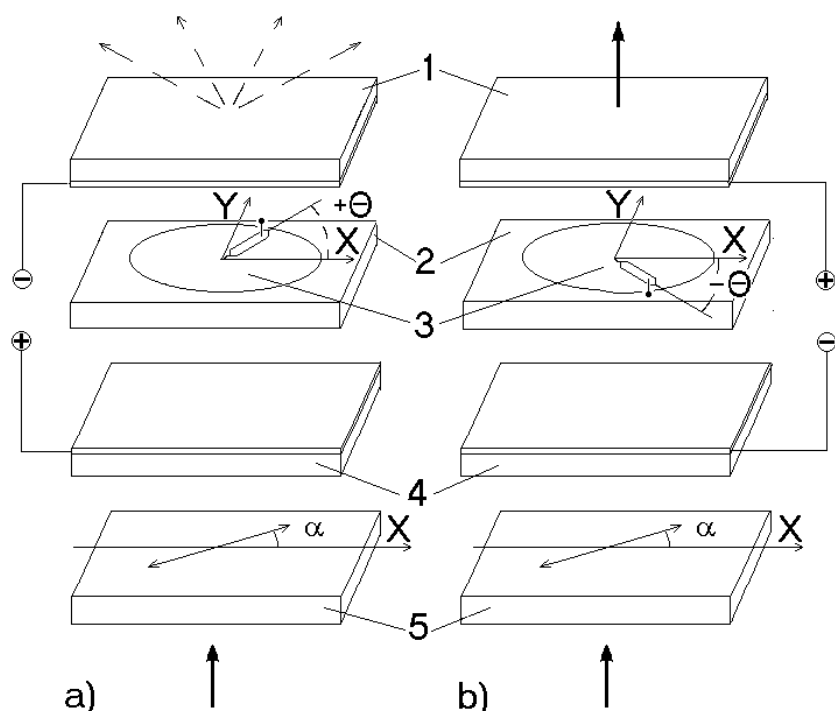


Abbildung 5.2.1: Funktionsprinzip eines PDFLCs (1 und 4 Substrate mit transparenten Elektroden; 2 Polymermatrix; 3 FLC-Tropfen; 5 Polarisator).

In dieser Arbeit sollte der Einfluß der Einkapselung des ferroelektrischen Flüssigkristalls auf seine flüssigkristallinen Parameter untersucht werden. Hierzu wurden die Parameter sowohl von der FLC-Mischung als auch von dem PDFLC bestimmt und miteinander verglichen. Neben Messungen des Tiltwinkels, Polarisation und Schaltzeit wurde erstmals die dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung von PDFLCs verwendet.

5.2.1 Herstellung der PDFLC-Filme

Der zu untersuchende PDFLC-Film wurde mit der Temperatur induzierten Phasenseparation (TIPS-Methode) einer Mischung bestehend aus 40 Gew.% FLC (FLC409c) und 60 Gew.% Polybutyral in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Zyryanov am L.V. Kirensky Institut für Physik in Krasnojarsk hergestellt [Smo01]. Die uniaxiale Ausrichtung der Probe wurde durch Ziehen des Films während des Abkühlvorganges erreicht. Die mittlere Tropfendimension beträgt $6 \times 10 \mu\text{m}^2$. Abbildung 5.2.2 zeigt zwei typische Texturen der Tropfen. Die fächerförmigen Domänen (Abbildung 5.2.1 a und c) sind typische Defekte, die

den maximal möglichen Kontrast reduzieren. Eine wellenförmige Struktur (Abbildung 5.2.2 b und d) erlaubt jedoch einen guten Dunkelzustand und somit ein gutes Kontrastverhältnis. Es ist deutlich zu erkennen, daß Deformationen der flüssigkristallinen Ordnung auftreten. Die Auflösung der Bilder ist nahe an der maximalen Auflösung eines Lichtmikroskops ($d_{\min} \approx \lambda/2$). Mit Hilfe der Nahfeldmikroskopie könnte man allerdings detailliertere Abbildungen erhalten.

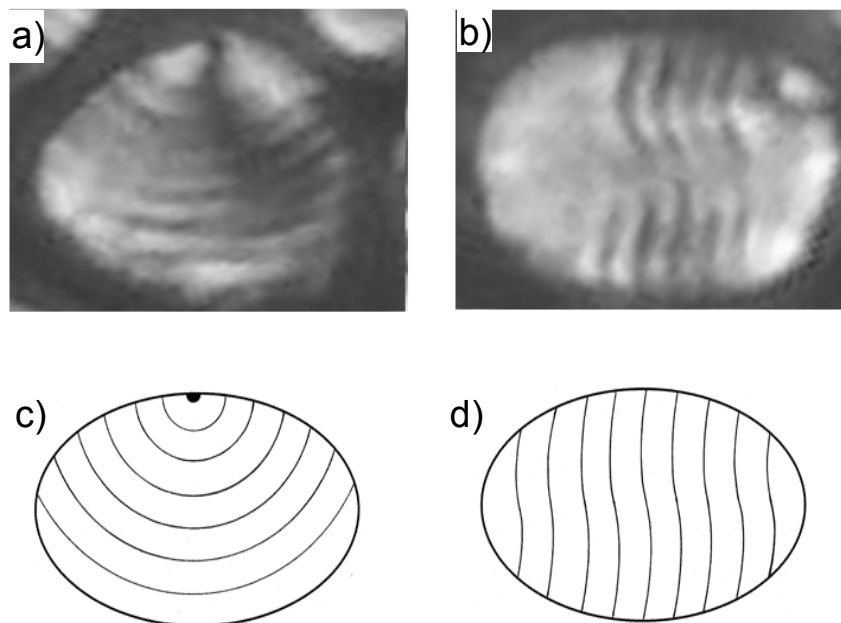


Abbildung 5.2.2: Mikroskopbilder der FLC-Tropfen mit Disklinationslinien [Zyr00]: a) - Konzentrischer Typ (einzelne Fächer-Domäne) und b) – Wellen-Typ. c) und d) stellen die entsprechenden Orientierungen der smektischen Schichten innerhalb des Tropfens dar.

5.2.2 Untersuchungen an FLC309c

Die chemische Zusammensetzung der Mischung FLC309c ist im Anhang angegeben. Die Phasensequenz beim Aufheizen ist: Krist. -3°C SmC* 39.5°C SmA* 70°C Iso. In Abbildung 5.2.3 ist der Verlustfaktor ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von FLC309c dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke und Relaxationsfrequenz von FLC309c ist in Abbildung 5.2.4 gezeigt. In der SmC*-Phase zeigt FLC309c eine Goldstone-Mode mit einer Relaxationsstärke von 60.0 und einer Relaxationsfrequenz von 1.5 kHz bei einer Temperatur von 30°C . Die Relaxationsfrequenz

ist nahezu konstant in der SmC*-Phase und steigt am Phasenumwandlungspunkt zur SmA*-Phase durch die Soft-Mode stark an. Bei Temperaturen oberhalb von 43°C tritt ein Prozess mit einer Aktivierungsenergie von $164 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Dieser molekulare Prozess kann der Rotation der Moleküle um die kurze Achse zugeschrieben werden. Der etwas erhöhte Wert für die Aktivierungsenergie (meist werden Aktivierungsenergien von $100\text{--}140 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden) kann durch die Verwendung von Terphenylestern als chirale Komponente erklärt werden.

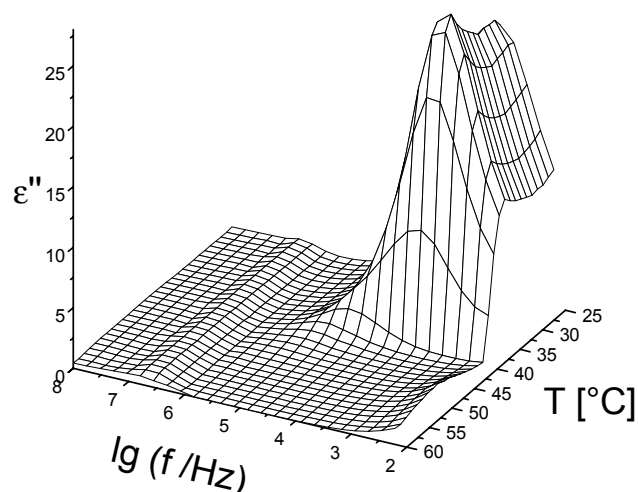


Abbildung 5.2.3: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur von FLC309c (BIAS 0, $d = 1.8 \mu\text{m}$).

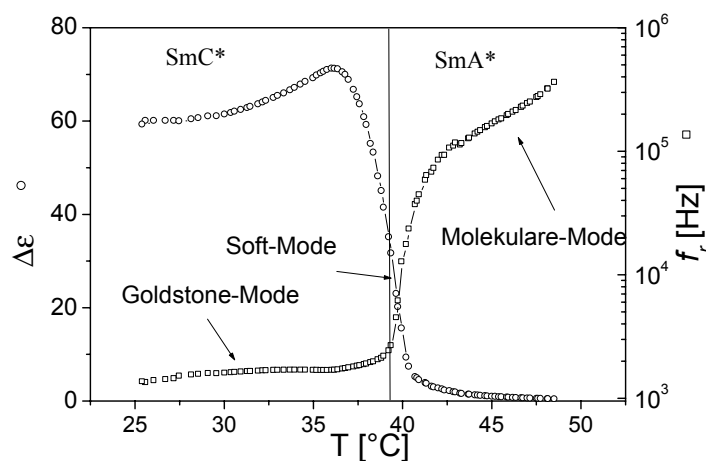


Abbildung 5.2.4: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ und Relaxationsfrequenz f_r als Funktion der Temperatur von FLC309c (BIAS 0, $d = 1.8 \mu\text{m}$).

Die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation \mathbf{P}_S und der elektro-optischen Schaltzeit τ von FLC309c ist in Abbildung 5.2.5 gezeigt. Es wurde die von der vereinfachten Landau-Theorie (siehe Kapitel 2.3) geforderte Quadratwurzelabhängigkeit der Polarisation mit $(T_c - T)$ gefunden. Die spontane Polarisation erreicht bei 25°C einen Wert von 74 nCcm⁻². Die Schaltzeiten sind recht kurz (20 μ s bei 25°C und 12 MVm⁻¹) und nehmen mit steigender Temperatur ab. In Abbildung 5.2.6 ist die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels von FLC309c bei zwei verschiedenen elektrischen Feldern dargestellt. Ein starker Einfluß der Spannung wird besonders am Phasenumwandlungspunkt beobachtet. Die ersten beiden Landau-Koeffizienten wurden, wie in [Gan98, Sax97, Bli99] beschrieben, berechnet. Die Werte von $\alpha = 31.5 \text{ kJm}^{-3}\text{K}^{-1}$ und $b = 778 \text{ kJm}^{-3}$ lassen auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung schließen. Der piezoelektrische Koeffizient $C = 1.85 \text{ mCm}^{-3}$ ist für die Spannungsabhängigkeit des Tiltwinkels in der SmC*- und SmA*-Phase verantwortlich. Der dritte Landau-Koeffizient $c = 204 \text{ MJm}^{-3}$ wurde über die beste Anpassung der Minimierung der freien Energie F (Gleichung (5.2.1)) an die experimentellen Daten ermittelt.

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_c)\Theta^2 + \frac{1}{4}b\Theta^4 + \frac{1}{6}c\Theta^6 + \frac{1}{2\varepsilon_0\chi}\mathbf{P}^2 - \frac{C\mathbf{P}\Theta}{\varepsilon_0\chi} - \mathbf{P}\mathbf{E} \quad (5.2.1)$$

Θ = Tiltwinkel, \mathbf{P} = Polarisation, ε_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums und χ = Suszeptibilität.

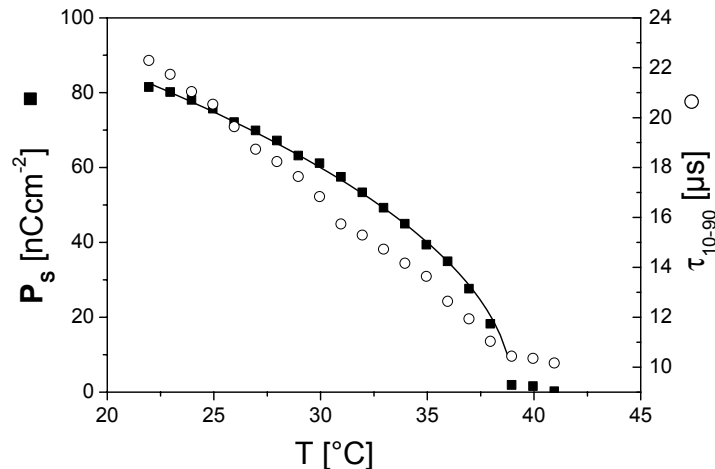


Abbildung 5.2.5: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation \mathbf{P}_S und der elektro-optischen Schaltzeit $\tau_{0.1-0.9}$ von FLC 309c ($d = 1.8 \mu\text{m}$, $U = \pm 21 \text{ V}$, $f = 500 \text{ Hz}$).

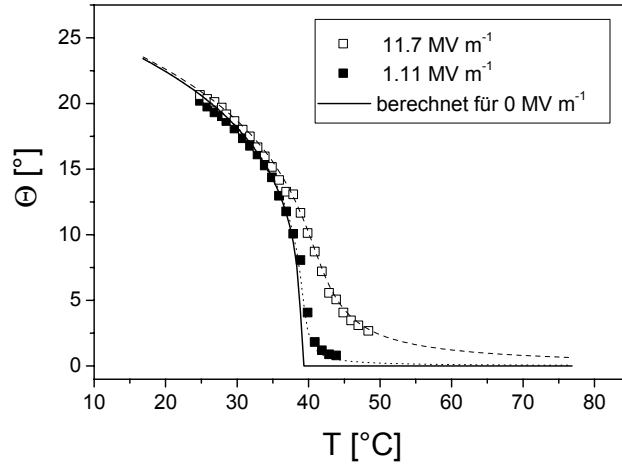


Abbildung 5.2.6: Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels Θ von FLC309c bei verschiedenen elektrischen Feldern 11.7 MV m^{-1} und 1.11 MV m^{-1} ($d = 1.8 \mu\text{m}$, $f = 500 \text{ Hz}$).

Die Sättigungsspannung beträgt 2.0 V (1.11 MV m^{-1}), dies stimmt gut mit den elektro-optischen und dielektrischen Messungen überein. Die Abbildungen 5.2.7 und 5.2.8 zeigen die Verschiebung der Phasenumwandlungstemperatur um 2.6 K zu höheren Temperaturen mit einem angelegten BIAS-Feld von 2.78 MV m^{-1} . Einige Gruppen [Glo89, Bli96, Sch97, Sch98] haben diese Verschiebung des Maximums der Soft-Mode (ΔT) durch ein elektrisches Feld mit einem vereinfachten Landau-Ansatz (nur die ersten beiden Koeffizienten α und b) berechnet (Gleichung (5.2.2)). Nach dieser Berechnung sollte sich eine Temperaturverschiebung ΔT von 1.035 K ergeben. Experimentell wurde jedoch eine Temperaturverschiebung von 2.6 K beobachtet. Mit einer um den dritten Koeffizienten c erweiterten Theorie, könnte sich diese Differenz noch verringern.

$$\Delta T = 3 \left(\frac{bC^2}{16\alpha^3} \right)^{1/3} E^{2/3} \quad (5.2.2)$$

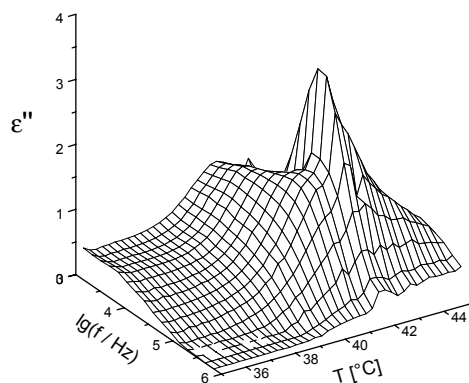


Abbildung 5.2.7: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur von FLC309c (BIAS 5V, $d = 1.8 \mu\text{m}$).

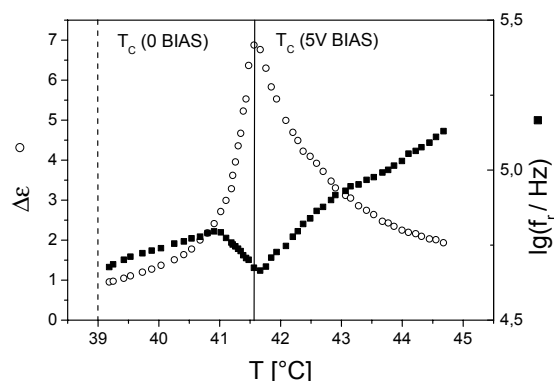


Abbildung 5.2.8: Relaxationsstärke und Relaxationsfrequenz als Funktion der Temperatur von FLC309c (BIAS 5V, $d = 1.8 \mu\text{m}$).

5.2.3 Untersuchungen an PDFLC309c

Beim Polymer dispergierten System PDFLC309c wurde ein Prozess mit einer Relaxationsfrequenz f_r von 15 kHz in der SmC*-Phase beobachtet. Es kann sich hierbei nicht um den Hochpaßeffekt des Kondensators (sog. ITO-Mode) handeln, da die Kapazität erst bei Frequenzen oberhalb von 2 MHz auf Null abzusinken beginnt. Außerdem zeigt die ITO-Mode eine Debye-Relaxation, während die beobachtete Mode mit einem Verbreiterungsparameter von $\alpha = 0.24$ deutlich breiter ist als eine Debye-Mode $\alpha = 0$. Da die ITO-Mode eine Relaxationsfrequenz von 5 MHz besitzt und die Kapazität C_∞ 160 pF beträgt, läßt sich ein Widerstand der ITO-Schicht von 200 Ω abschätzen. Mit den Abmaßen der Elektroden ergibt sich ein spezifischer Widerstand der ITO-Schicht von 90 Ω/\square , dies steht in guter Übereinstimmung mit den Werten kommerziell erhältlicher ITO-Schichten (60-200 Ω/\square). In Abbildung 5.2.9 ist das Impedanz-Spektrum von PDFLC309c bei 35.8°C dargestellt.

Abbildung 5.2.10 zeigt ein dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur von PDFLC309c. Das Temperaturverhalten der beobachteten Mode ist sehr ähnlich der Goldstone-Mode von FLC309c. In Abbildung 5.2.11 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke und der Relaxationsfrequenz dieser Mode dargestellt. Im Vergleich zur Goldstone-Mode von FLC309c liegt hier die Relaxationsfrequenz ungefähr eine Ordnung höher. Dagegen nimmt die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$

um mehr als eine Zehnerpotenz ab. Die Relaxation ist hier breiter als beim FLC309c (Verbreiterungsparameter: $\alpha = 0.24$ (PDFLC309c), $\alpha = 0.11$ (FLC309c)). Dies wird plausibel bei Betrachtung der verschiedenen Tropfen mit unterschiedlichen Randbedingungen in der Polymermatrix von PDFLC309c. Ähnliche dielektrische Resultate wurden auch bei den Untersuchungen an *DOBAMBC* (Abbildung 2.2.2) in einem organischen Porenmaterial gefunden [Roz01].

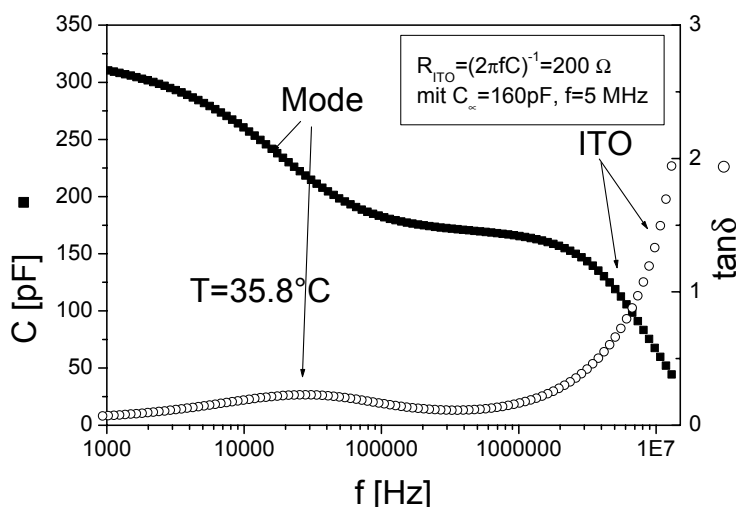


Abbildung 5.2.9: Impedanz-Spektrum von PDFLC309c bei 35.8°C.

Beim PDFLC309c wurde wie bei FLC309c ein Relaxationprozess bei hohen Temperaturen ($T > 46^\circ\text{C}$) nachgewiesen, der ein Arrhenius-Verhalten aufweist. Die Phasenumwandlungstemperatur $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ liegt beim PDFLC309c um 4.1 K höher im Vergleich zum FLC309c. Dies ist überraschend, da üblicherweise ein Absinken der Temperatur beobachtet wird, wenn ein Polymer mit einem ferroelektrischen Flüssigkristall gemischt wird [Gas00]. Im gegebenen Fall kann dieser unerwartete Anstieg durch die erhöhte elastische Energie des PDFLC verursacht sein, oder (und) durch den Beitrag des piezoelektrischen und flexoelektrischen Koeffizienten zur freien Energie.

In Abbildung 5.2.12 sind die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation und des Tiltwinkels von PDFLC309c dargestellt. Die spontane Polarisation \mathbf{P}_s als auch der Tiltwinkel sind im Vergleich zum FLC309c geringer. Die spontane Polarisation des PDFLC309c weist einen Wert von 14 nCcm^{-2} bei 25°C auf. Dies kann nicht allein durch den prozentual geringeren Flüssigkristallanteil erklärt werden ($0.4 \cdot 76 \text{ nCcm}^{-2} = 30.4 \text{ nCcm}^{-2}$). Der Tiltwinkel verringert sich von 19.2° auf 15.4° für PDFLC309c bei 25°C . Eine Erklärung für das Absinken ist, daß immer nur eine effektive Polarisation und ein effektiver Tiltwinkel

(optische Mittelung) bestimmt wird. Die Randregionen der Tropfen schalten aufgrund der elastischen Wechselwirkungen nicht. Das Sättigungsfeld steigt von 1.11 MVm^{-1} auf 6.0 MVm^{-1} .

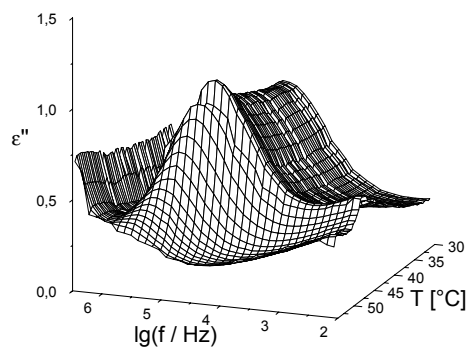


Abbildung 5.2.10: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur von PDFLC309c (BIAS 0, $d = 10 \mu\text{m}$).

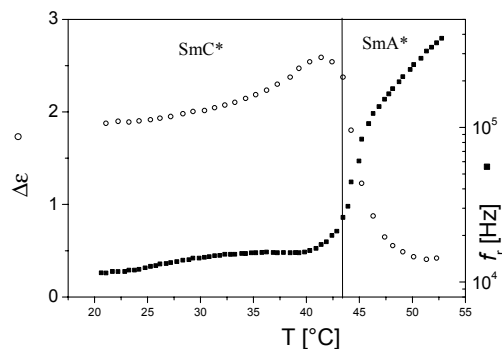


Abbildung 5.2.11: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ (offene Symbole) und Relaxationsfrequenz f_r (geschlossene Symbole) als Funktion der Temperatur von PDFLC309c (BIAS 0, $d = 10 \mu\text{m}$).

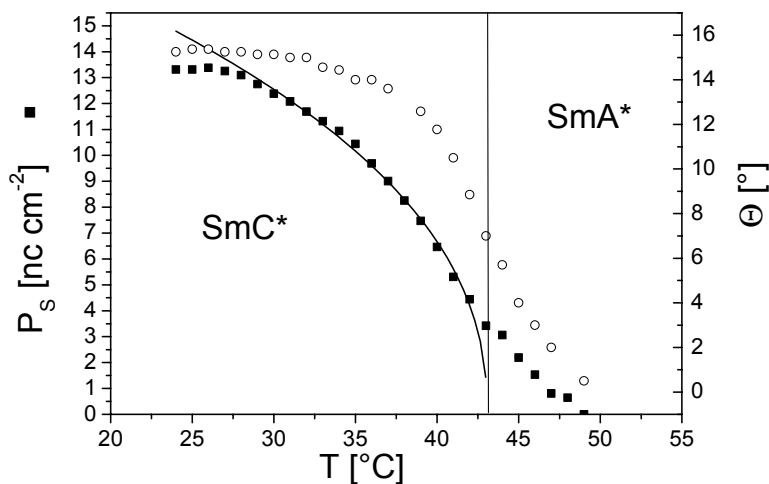


Abbildung 5.2.12: Spontane Polarisation P_s und Tiltwinkel Θ als Funktion der Temperatur von PDFLC309c ($d = 10 \mu\text{m}$, $U = \pm 120 \text{ V}$, $f = 500 \text{ Hz}$).

5.2.4 Dielektrische Untersuchungen an Polyvinylbutyral

Es wurden dielektrische Messungen in einer Goldzelle an Polyvinylbutyral durchgeführt, um zu zeigen, daß die beobachteten Relaxationsprozesse von PDFLC309c nicht vom umgebenden Polymer herrühren sondern vom Flüssigkristall. In Abbildung 5.2.13 ist der dielektrische Verlustfaktor $\tan\delta$ als Funktion der Frequenz und Temperatur von Polyvinylbutyral dargestellt. Der stark aktivierte Relaxationsprozess kann als α -Relaxation des Polymers (Dynamik der gesamten Polymerkette) interpretiert werden. Diese Relaxation des Polymers tritt nicht im untersuchten Frequenz- und Temperaturbereich des PDFLC309c auf. Die α -Relaxation des Polymers wird erst bei höheren Temperaturen oder niedrigeren Frequenzen beobachtet. In dem Frequenzfenster der verwendeten Impedanzbrücke wird dieser Relaxationsprozess erst bei Temperaturen oberhalb von 60°C sichtbar. Weitere dielektrische Prozesse (β - und γ -Relaxation) wurden nicht detektiert. Die hier erhaltenen dielektrischen Daten stehen in guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Gruppen an Polyvinylbutyral [Mil55].

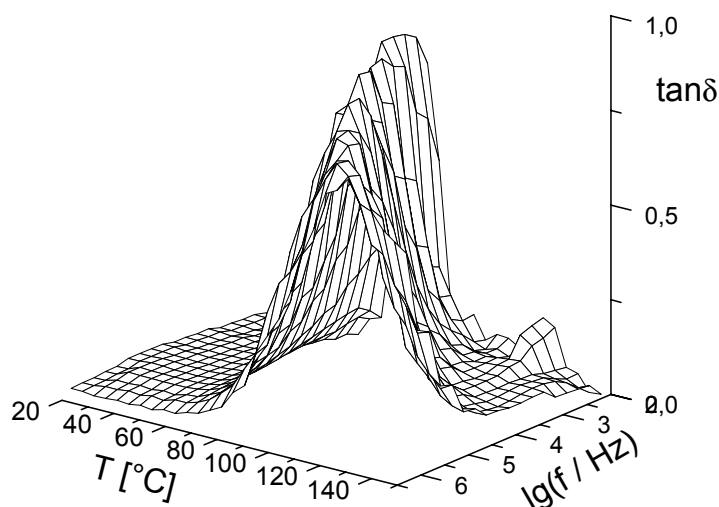


Abbildung 5.2.13: Dreidimensionales Übersichtsspektrum $\tan\delta$ als Funktion der Temperatur und Frequenz von Polyvinylbutyral (BIAS 0, $d = 25 \mu\text{m}$).

5.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Für eine ungestörte (feldfreie) helikale SmC*-Phase erweitert man die freie Energiedichte F (Gleichung (5.2.1)) mit einem sog. Lifshitz-Term $-\Lambda q \Theta^2$ für die Ausbildung einer Helix-Struktur (q : Wellenvektor) und einer effektiven elastischen Energie $0.5 K_\varphi q^2 \Theta$ mit der effektiven elastischen Konstante K_φ , die der Verdrillung der Helix entgegen wirkt. Mittels dieser freien Energiedichte lassen sich die folgenden Ausdrücke (5.2.3) und (5.2.4) für die Relaxationsfrequenz und Relaxationsstärke herleiten [Car90]:

$$\Delta \varepsilon_G = \frac{1}{2 \varepsilon_0 K_\varphi q^2} \left(\frac{P_s}{\Theta_s} \right)^2 \quad (5.2.3)$$

$$\nu_G = \frac{K_\varphi q^2}{2\pi\gamma_\varphi}, \text{ mit } K_\varphi = K_{bend} \cos^2 \Theta + K_{twist} \sin^2 \Theta \quad (5.2.4)$$

γ_φ ist die Rotationsviskosität, q der Wellenvektor und K_φ eine effektive elastische Konstante. Für eine Bulk-Probe mit einer ungestörten Helix und dem Wellenvektor q (oder Helixganghöhe p) kann man eine elastische Energie definieren [And00] (Gleichung (5.2.5)).

$$W_{el} = \frac{1}{2} K_\varphi q^2 = \frac{1}{2} K_\varphi \left(\frac{2\pi}{p} \right)^2 \quad (5.2.5)$$

Bei einem Wert der spontanen Polarisation von $\mathbf{P}_s = 76 \text{ nC cm}^{-2}$, einem spontanen Tiltwinkel von $\Theta_s = 19.2^\circ$ und einer Relaxationsstärke von $\Delta \varepsilon_G = 60$ bei 25° berechnet sich die elastische Energie W_{el} des FLC309c zu 1.61 kJm^{-3} . Dieser Wert liegt höher im Vergleich zu dem ermittelten Wert 0.8 kJm^{-3} von Andreev et al. [And00], erhalten durch Umkehrstrommessungen an der gleichen Verbindung. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß Andreev et al. für die Untersuchungen eine $20 \mu\text{m}$ dicke Zelle verwendeten, während die Messungen im Rahmen dieser Arbeit an einer $1.8 \mu\text{m}$ dicken Zelle durchgeführt wurden. Es ist bekannt, daß die Relaxationsstärke der Goldstone-Mode abnimmt und die Relaxationsfrequenz zunimmt, wenn die Zelldicke verringert wird [Glo89]. Dies kann auf die Deformation der Helix-Struktur zurückgeführt werden (Gleichung (5.2.3)) ist nicht mehr

gültig). Nach den Gleichungen (5.2.3) und (5.2.4) führt eine kleinere Relaxationsstärke (oder eine größere Relaxationsfrequenz) zu einer größeren elastischen Energie. Aber sogar in einer Probe mit einer völlig entwundenen Helix wurde eine Goldstone-artige Mode detektiert. Verursacht wird dieser Relaxationsprozess durch Polarisationsprofile in den smektischen Schichten, als Resultat der Anbindung der Flüssigkristall-Moleküle an die Polymergrenzflächen [Glo89, Sch97]. Der Wellenvektor q ist dann gleich π/d , und die elastische Energie kann wie folgt beschrieben werden:

$$W_{el} = \frac{1}{2} K_{\varphi} q^2 = \frac{1}{2} K_{\varphi} \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \quad (5.2.6)$$

Diese Einflüsse zur dielektrischen Suszeptibilität sind in sehr dünnen Zellen deutlich sichtbar, da die stärkere Goldstone-Mode durch die Aufwindung der Helix (SSFLC-Effekt) unterdrückt ist. In dicken Zellen ($d \gg$ Helix-Ganghöhe) sind diese Betrachtungen sicher zu vereinfacht, da starke Nicht-Linearitäten mit dem elektrischen Feld auftreten, d.h. in dicken Zellen dominieren die Bulk-Eigenschaften über die Grenzflächeneigenschaften.

Das Ansteigen der Relaxationsfrequenz und das Absinken der Relaxationsstärke kann nicht allein durch die Abnahme der spontanen Polarisation beschrieben werden. Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die elastische Energie des PDFLC309c durch zusätzliche Defekte ansteigt, oder es ein Effekt der größeren Oberflächenkräfte ist und damit einer stärkeren Deformation der helikalen Struktur.

Dielektrische Untersuchungen an ferroelektrischen Flüssigkristallen in den Poren eines Nitro-Cellulose Materials (Synpore) haben gezeigt, daß bei einem ferroelektrischen Flüssigkristall mit einer im Vergleich zur Porengröße großen Helixganghöhe keine kollektiven Prozesse sichtbar waren, während beim ferroelektrischen Flüssigkristall mit einer kurzen Ganghöhe eine abgeschwächte und zu höheren Frequenzen verschobene Goldstone-Mode zu beobachten war [Roz01]. Es wurde dabei auch eine Abhängigkeit von der Porengröße festgestellt, d.h. je kleiner die Pore, umso größer die Relaxationsfrequenz und umso kleiner die Relaxationsstärke der Goldstone-Mode. Die Effekte wurden durch die verstärkte Oberflächenanbindung und damit einer verstärkten Helixdeformation erklärt. Desweiteren wurde auch eine Verbreiterung der Goldstone-Mode gefunden, und wie bei den PDFLCs wurde dies auf die Polydispersität des Materials zurückgeführt. Die molekularen Prozesse bleiben dabei unverändert. Es ist anzumerken, daß bei ferroelektrischen Flüssigkristallen eingeschlossen in Sol-Gel-Gläsern (Aneopore und Nucleopore Filter) eine

Abnahme der Relaxationsfrequenz eines als Goldstone-Mode bezeichneten Prozesses beobachtet wurde [Naj98]. Dieses Resultat ist aufgrund der geringen Relaxationsstärke von 0.2 zweifelhaft. Bei dieser Relaxationsstärke und Frequenzlage erscheinen Leitfähigkeitseffekte oder eine unzureichende Anpassung von Cole-Cole-Funktionen an die Meßwerte wahrscheinlich.

Überraschenderweise ist die Schaltzeit von PDFLC309c doppelt so schnell wie die von FLC309c bei gleicher Feldstärke. Der Grund dafür könnten die stärkeren Grenzflächeneffekte und die Deformation der Helix sein. Abbildung 5.2.14 zeigt die Frequenzabhängigkeit der elektro-optischen Schaltzeit von PDFLC309c bei verschiedenen elektrischen Feldstärken. Man erkennt deutlich eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit der Schaltzeit. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in DHF-Materialien gefunden und mit Hilfe eines Orientierungsdiffusionsmodells erklärt [Poz00].

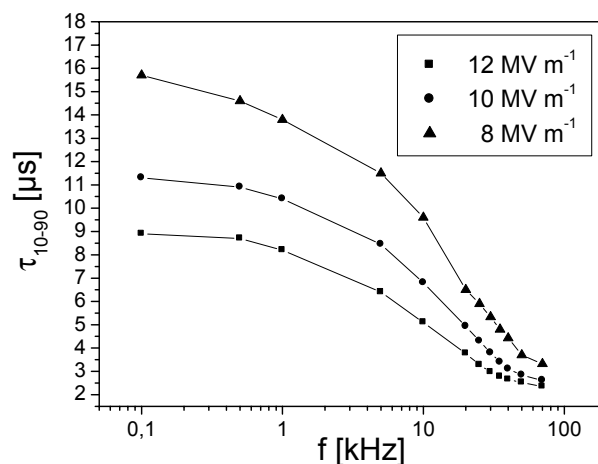


Abbildung 5.2.14: Elektro-optische Schaltzeit τ_{10-90} als Funktion der Frequenz von PDFLC309c bei verschiedenen elektrischen Feldstärken ($T = 25^\circ\text{C}$).

5.2.6 Schlußfolgerung zu PDFLC309c

Die Einkapselung des ferroelektrischen Flüssigkristalls in eine Polymermatrix verringert dessen spontane Polarisation \mathbf{P}_s stärker, als es durch das prozentual geringere FLC-Volumen zu erwartet ist. Da in PDFLC309c nur 40% der Mischung FLC309c enthalten sind, sollte die spontane Polarisation auch um diesen Wert verringert sein (bei 25°C : $0,4 \cdot 76 \text{ nCcm}^{-2} = 30,4 \text{ nCcm}^{-2}$). Experimentell wurde bei 25°C aber eine spontane Polarisation von 14 nCcm^{-2} gefunden. Ein starker Abfall der spontanen Polarisation sowie des

pyroelektrischen oder piezoelektrischen Koeffizienten in PDFLCs wurde auch von anderen Gruppen beobachtet [Kit94, Bar98]. Der effektive Tiltwinkel verringert sich von 19.2° auf 15.4° . Dieser Effekt wird dadurch erklärt, daß die Regionen in der Nähe der Polymergrenzflächen durch die starke Oberflächenanbindung nicht schalten. Dagegen erhöht sich das Sättigungsfeld von 1.11 MVm^{-1} auf 6.0 MVm^{-1} .

Bei den dielektrischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Relaxationsstärke der beobachteten Mode um mehr als eine Größenordnung abnimmt, während sich die Relaxationsfrequenz um etwa eine Größenordnung erhöht. Dieses Verhalten wird durch die verringerten P_S -Werte und den größeren Einfluß der Polymergrenzflächen erklärt.

Im Vergleich zu FLC309c liegt der Phasenübergang $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ beim PDFLC309c um 4.1 K höher. Die Verschiebung des Phasenüberganges könnte ebenfalls auf die erhöhten Oberflächenwechselwirkungen sowie den piezoelektrischen und flexoelektrischen Beitrag zur freien Energie zurückgeführt werden. Es ist interessant, daß die Schaltzeit des PDFLC309c bei gleicher elektrischer Feldstärke nur halb so groß ist wie die von FLC309c. Die Frequenzabhängigkeit der Schaltzeit wird mit dem für ein DHF-Material entwickelten Modell der Orientierungsdiffusion [Poz00] erklärt.

5.3 Polymer stabilisierte ferroelektrische Flüssigkristall-Systeme

Durch die hohe Polymerkonzentration von PDLCs wirken die Bilder von PDLC-Anzeigeelementen bei schrägem Blickwinkel verschwommen und unklar. Aus diesem Grund wurden Anstrengungen unternommen, um die Polymerkonzentration auf unter 10 Gew.-% abzusenken. Dies eröffnete die Möglichkeit Polymernetzwerke zu bilden, die die flüssigkristalline Textur stabilisieren und die elektro-optische Performance steigern [Cra96]. Übersichtsartikel über Polymer stabilisierte Flüssigkristalle (PSLCs) wurden von Dr. I. Dierking veröffentlicht [Die99, Die00a]. Die Polymernetzwerke werden meist durch die Photopolymerisation bifunktionaler reaktiver Monomere in der flüssigkristallinen Phase gebildet. Diese müssen eine Struktur besitzen, die sich gut in die flüssigkristalline Phase einpaßt. Das verwendete Monomer RM1 der Firma Merck (Abbildung 5.3.1) besitzt hierfür eine nematische Phase (K 106°C N 156°C I).

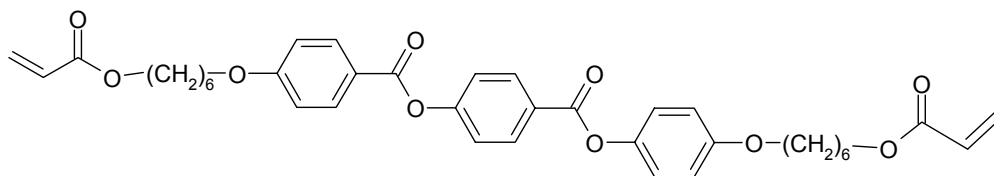


Abbildung 5.3.1: Chemische Struktur des verwendeten Monomers RM1 [Bro89, Bro89a, Bro91].

Es konnte gezeigt werden, daß auf das gebildete Polymernetzwerk die flüssigkristalline Orientierungsordnung (Anisotropie) übertragen werden kann [Fun95, Die97]. Jede Abweichung der flüssigkristallinen Orientierung von dem einmal geformten Netzwerk führt zu einem mechanischen Streß. So favorisiert ein in der SmC*-Phase geformtes Netzwerk eine getiltete Struktur, während ein in der SmA*-Phase polymerisiertes Netzwerk eine orthogonale Phase bevorzugt (Abbildung 5.3.2). In einem in der SmC*-Phase geformten Netzwerk verbleiben die netzwerkdominierten Regionen beim Bulk-Phasenübergang in die SmA*-Phase getiltet. Dies konnte eindrucksvoll durch Messung der spontanen Polarisation an Proben, die in der SmA*- und SmC*-Phase polymerisiert wurden, gezeigt werden [Die00].

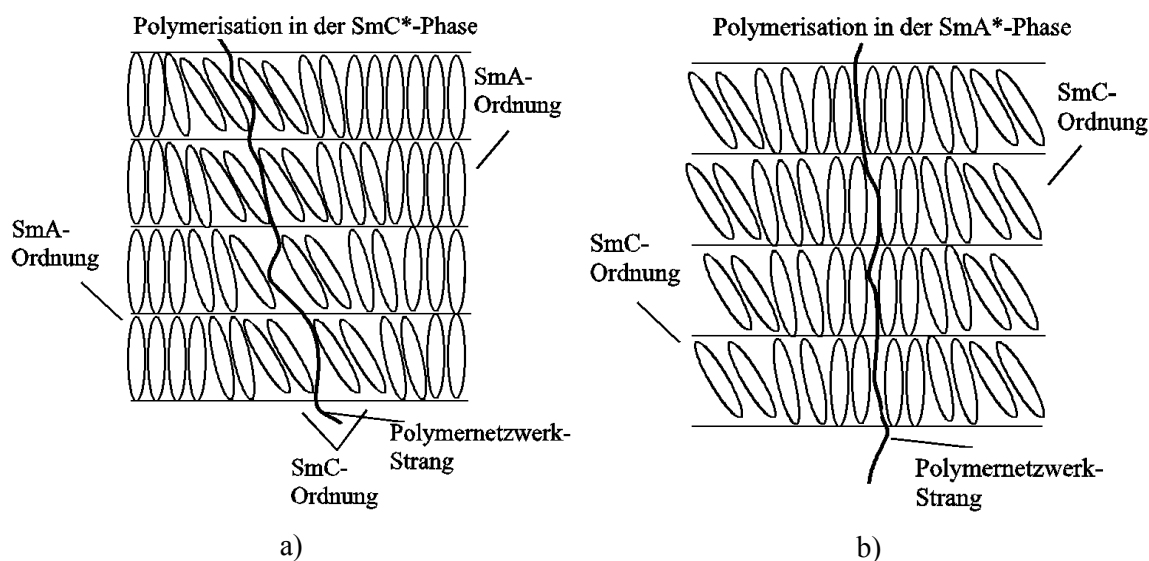


Abbildung 5.3.2: Schematische Illustration eines Polymernetzwerk stabilisierten FLC (PSFLC). a) Das Netzwerk wurde durch Photopolymerisation in der SmC*-Phase erzeugt. In der SmA*-Phase verbleiben die netzwerkdominierten Regionen durch die elastischen Kräfte getiltet. b) Das Netzwerk wurde durch Photopolymerisation in der SmA*-Phase erzeugt. In der SmC*-Phase verbleiben die netzwerkdominierten Regionen orthogonal.

Zur Untersuchung des Einflusses der Polymerstabilisierung auf die dynamischen Eigenschaften des ferroelektrischen Flüssigkristalls wurde die dielektrische Spektroskopie gewählt. Diese Arbeiten stellen die ersten dielektrischen Untersuchungen an PSFLCs dar [Gas00]. Für alle Messungen wurde ein Oszillationsfeld von 0.1 MVm^{-1} verwendet. Dies liegt deutlich unter der Schaltspannung des ferroelektrischen Flüssigkristalls. Bei Frequenzen unterhalb von 100 Hz sind die Messungen weit weniger verrauscht als bei kleineren Oszillationsfeldern.

Die dielektrischen Untersuchungen wurden an $4 \mu\text{m}$ dicken E.H.C.-Zellen durchgeführt, die auch bei den Polarisationsuntersuchungen [Die00] verwendet wurden. Die planare Probenorientierung wurde durch parallel geriebenes Polyimid erreicht. Als Flüssigkristall wurde eine kommerzielle Mischung der Firma Merck verwendet (ZLI-5014-100), die bei Raumtemperatur eine SmC^* -Phase besitzt. Die Verbindung zeigt die folgende Phasensequenz: Iso.- N^* - SmA^* - SmC^* -Krist. Im Vergleich zum nicht-stabilisierten Flüssigkristall ZLI-5014-100 nehmen die Phasenumwandlungstemperaturen des PSFLCs nur um einige Kelvin ab. Das reaktive Monomer RM1 wurde in folgenden Gewichtsprozenten in den Flüssigkristall eingelöst: 1%, 2.5%, 5% und 7.5%. Bei größeren Konzentrationen wurde eine Entmischung beobachtet. Die Photopolymerisation wurde mittels einer geringen Menge von Benzylmethylether (BME) induziert, wobei die Probe mit einer UV-Lampe (Teklite, $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$, 70 mWcm^{-2}) bei Raumtemperatur bei angelegtem elektrischen Gleichspannungsfeld fünf Minuten lang bestrahlt wurde [Die00]. Der Tiltwinkel beträgt bei Raumtemperatur ca. 30° . Die Referenzmessung erfolgte an einer Probe (7.5 Gew.% Monomer), die in der SmA^* -Phase polymerisiert wurde. Bei der Polymerisierung ändern sich die mikroskopischen Texturen nicht, dies weist auf nur geringe Inhomogenitäten der flüssigkristallinen Orientierung durch die Polymerisation hin.

5.3.1 Proben polymerisiert in der SmC^* -Phase

In Abbildung 5.3.3 ist das dreidimensionale Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur beispielhaft für die Probe mit 5.0 Gew.% Polymer dargestellt. Unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ ist die Goldstone-Mode deutlich erkennbar. In der Nähe der Phasenumwandlung nimmt die Relaxationsstärke dieser Mode zu und erreicht bei $T-T_C=1 \text{ K}$ ein Maximum. Es wurden dielektrische Messungen unter Anwendung eines BIAS-Feldes durchgeführt, um zu zeigen, daß es sich tatsächlich um eine

Goldstone-artige Mode handelt. Hierbei konnte eindeutig demonstriert werden, daß sich die Mode wie erwartet unterdrücken läßt. Bei höheren Temperaturen weist die Probe eine cholesterische Phase (N^*) auf.

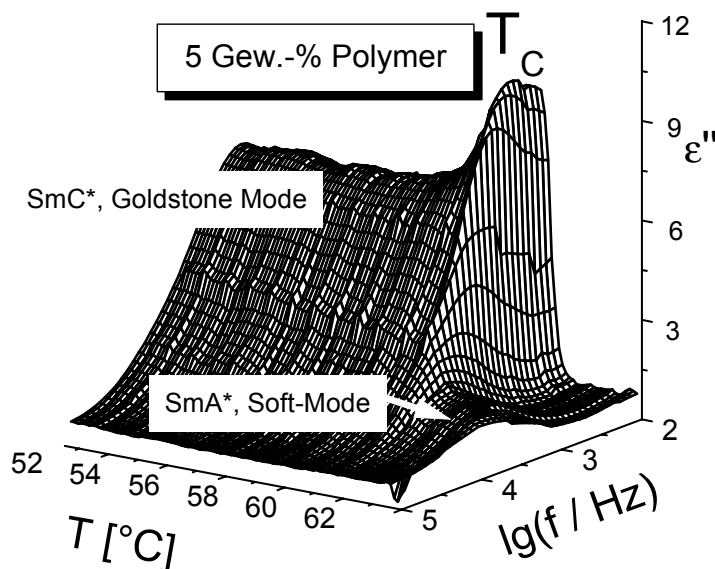


Abbildung 5.3.3: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von PSFLC mit 5.0 Gew.-% Polymer.

In Abbildung 5.3.4 a) ist der temperaturabhängige Verlauf der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ für Proben mit verschiedenen Polymerkonzentrationen dargestellt. Beim nicht-stabilisierten FLC nimmt die Relaxationsstärke mit Annäherung an die Phasenumwandlungstemperatur T_C ab. Bei T_C wird nur noch der elektrokline Anteil (Soft-Mode) beobachtet. Das Verhalten der PSFLCs ist dagegen deutlich verschieden. Bei der Phasenumwandlungstemperatur T_C (durch Pfeile gekennzeichnet) und sogar bei höheren Temperaturen ist noch eine deutliche Goldstone-artige Relaxation zu erkennen. Dies spricht für eine lokale SmC^* -Ordnung, selbst wenn die Bulk-Phase schon als SmA^* -Phase vorliegt. Die Polarisationsmessungen [Die00] an den gleichen Proben bestätigen diese Annahme, indem selbst eine spontane Polarisation in der Bulk- SmA^* -Phase gemessen werden konnte. Durch die elastischen Wechselwirkungen werden die Moleküle in der Nähe des Polymernetzwerkes selbst in der SmA^* -Phase getiltet. Während für den nicht-stabilisierten FLC die Relaxationsfrequenz nahezu temperaturunabhängig ist, zeigen die PSFLCs eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz bei Annäherung an die SmA^* -Phase.

In Abbildung 5.3.4 b) ist die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der Polymerkonzentration beim Phasenumwandlungspunkt $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ gezeigt. Die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ steigt dabei mit zunehmender Polymerkonzentration an. Bei einem Polymeranteil von 5 Gew.-% wird eine Sättigung erreicht. Dieses Verhalten läßt sich mit einem semiempirischen Modell von M. A. Osipov [Die00] erklären. In diesem Modell wird eine zunehmende Wechselwirkung zwischen Polymer und ferroelektrischen Flüssigkristall mit ansteigendem Polymeranteil postuliert.

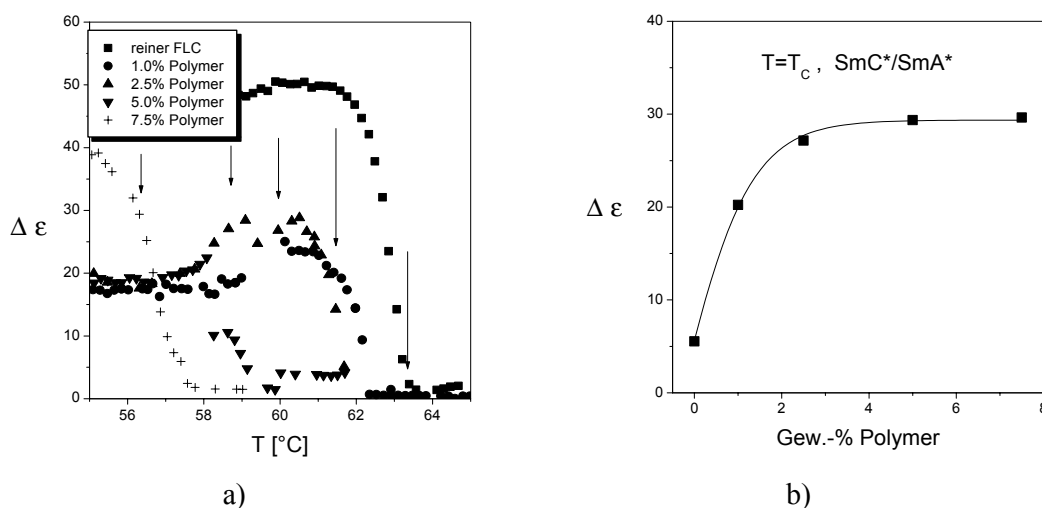


Abbildung 5.3.4: a) Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. b) Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der Polymerkonzentration bei $T=T_C$.

Abbildung 5.3.5 a) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. Es wurde theoretisch gezeigt [Car90], daß eine Vergrößerung der elastischen Konstante für die azimuthale Tiltvariation zu einem Anwachsen der Relaxationsfrequenz führt. Die in dieser Arbeit durchgeführten dielektrischen Messungen bestätigen dieses erwartete Ansteigen der Relaxationsfrequenz mit zunehmender Polymerkonzentration (Abbildung 5.3.5 b)). Dies steht in Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen an den PDFLCs (Kapitel 5.2) und wird auf eine stärkere elastische Wechselwirkung zurückgeführt. Trägt man die Relaxationsfrequenz der SmC^* -Phase ($T_C - T = 6$ K) als Funktion der Polymerkonzentration auf, so ist ein Anstieg der Relaxationsfrequenz zu beobachten. Bei einem Polymeranteil von 5.0 Gew.-% wird wieder eine Sättigung erreicht (Abbildung 5.3.5 b)).

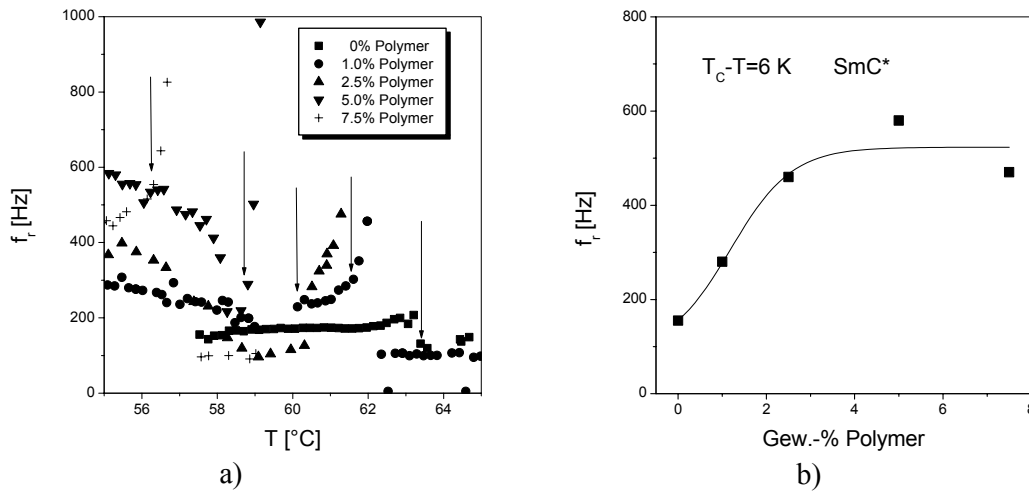


Abbildung 5.3.5: a) Relaxationsfrequenz f_r als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Polymerkonzentrationen. b) Relaxationsfrequenz f_r als Funktion der Polymerkonzentration in der SmC^* -Phase bei $T_C - T = 6 \text{ K}$.

5.3.2 Probe polymerisiert in der SmA^* -Phase

In einem Vergleichsexperiment wurde eine Probe in der SmA^* -Phase polymerisiert. Es wird eine leichte Unterdrückung der Goldstone-Mode durch das nicht-getiltete, orthogonale Netzwerk erwartet. Dies wurde in der Tat auch gefunden (Abbildung 5.3.6 a)). Zum Vergleich sind hier die Ergebnisse der Untersuchungen an den Proben mit 7.5 Gew.-% Polymer, polymerisiert in der SmA^* - sowie der SmC^* -Phase, und dem nicht-stabilisierten FLC aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, daß die Relaxationsstärke durch das eingebettete Polymer im Vergleich zu dem nicht-stabilisierten FLC reduziert wird. Im Bereich des Phasenumwandlungspunktes ($T \approx T_C \pm 1 \text{ K}$) kann ein Unterschied zwischen den beiden PSFLCs beobachtet werden.

Das in der SmC^* -Phase gebildete Polymernetzwerk favorisiert eine getiltete Struktur und ermöglicht eine Goldstone-artige Relaxation in der SmA^* -Phase des Bulkes. Das in der orthogonalen SmA^* -Phase gebildete Netzwerk führt dagegen zu einem drastischen Absinken der Relaxationsstärke schon vor dem Phasenumwandlungspunkt T_C . Abbildung 5.3.6 b) zeigt die Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz von der reduzierten Temperatur.

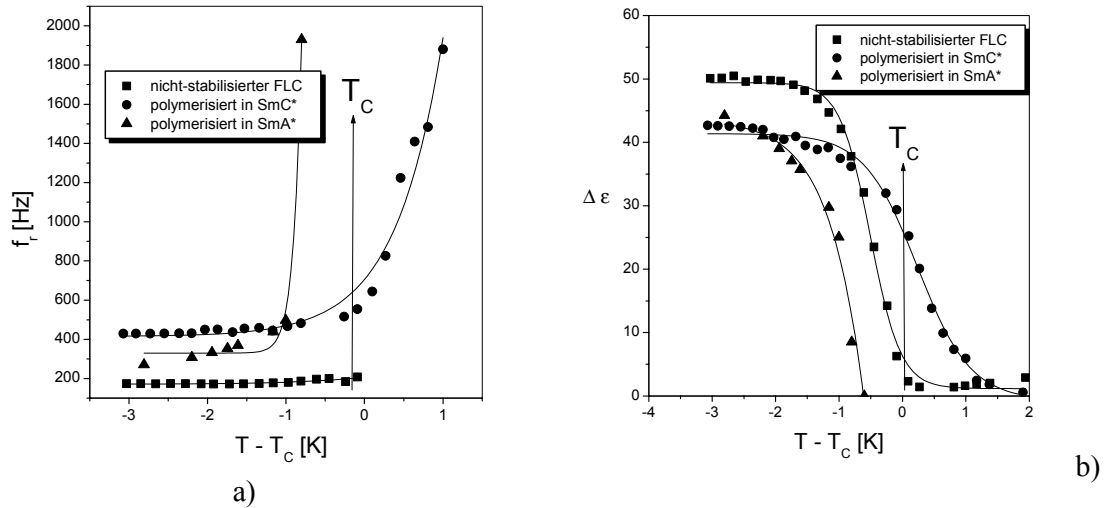


Abbildung 5.3.6: (a) Relaxationsfrequenz f_r und (b) Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der reduzierten Temperatur $T-T_c$. Vergleich der PSFLCs mit 7.5 Gew.-% Polymer, stabilisiert in der SmC^* - (Kreise) und der SmA^* -Phase (Dreiecke) und des nicht-stabilisierten FLC (Quadrat).

Die beiden Proben, polymerisiert in der SmA^* - und SmC^* -Phase, zeigen im Vergleich zu dem nicht-stabilisierten FLC erhöhte Werte der Relaxationsfrequenz. In beiden Fällen wurde auch eine starke Erhöhung der Relaxationsstärke bei Annäherung an den Phasenübergang SmC^*/SmA^* beobachtet.

5.3.3 Schlußfolgerung zu PSFLCs

Die dielektrischen Untersuchungen an Polymer stabilisierten ferroelektrischen Flüssigkristallen mit verschiedenen Polymerkonzentrationen zeigen eine deutliche Goldstone-artige Relaxation bei der Phasenübergangstemperatur SmC^*/SmA^* . Die Relaxationsstärke und Relaxationsfrequenz dieser Mode steigt mit zunehmender Polymerkonzentration und führt zu einem Sättigungsverhalten bei einem Polymeranteil von 5 Gew.-%. Dieses Verhalten wird dadurch erklärt, daß ein Netzwerk mit einer SmC^* -Symmetrie eine lokale SmC^* -Ordnung in einer orthogonalen SmA^* -Phase induziert. Ein semi-empirisches Modell von M. A. Osipov führt für diese PSFLCs [Die00] einen zusätzlichen elastischen Potentialterm in die Landau-Entwicklung der freien Energie ein. Ein Polymernetzwerk, das in der SmA^* -Phase gebildet wird, induziert eine lokale orthogonale Ordnung in der SmC^* -Phase und führt deshalb zur Unterdrückung der Goldstone-Mode bei tieferen Temperaturen.

6 Antiferroelektrische Flüssigkristalle

Im Mittelpunkt dieses Kapitels standen die Untersuchungen der dynamischen und strukturellen Eigenschaften verschiedener antiferroelektrischer und ferrielektrischer flüssigkristalliner Phasen. Dabei wurden die in den antiferroelektrischen und ferrielektrischen SmC^* -Subphasen auftretenden dielektrischen Relaxationsprozesse mit elektro-optischen und dielektrischen Methoden untersucht. Zur Charakterisierung der Relaxationsprozesse wurden detaillierte dielektrische Messungen in Abhängigkeit von Temperatur, Gleichspannungsfeld und Meßfeldstärke durchgeführt. Aus der Ermittlung der charakteristischen Relaxationsparameter (Relaxationsfrequenz, Relaxationsstärke) und der Aktivierungsenergien sind aufschlußreiche Informationen über den physikalischen Ursprung der beobachteten Relaxationsprozesse zu erwarten. Im folgenden werden die erzielten Ergebnisse der elektro-optischen und dielektrischen Untersuchungen an verschiedenen antiferroelektrischen und ferrielektrischen Flüssigkristallen beschrieben. Für die Messungen wurden Verbindungen gewählt, die strukturell mit dem am besten untersuchten antiferroelektrischen Flüssigkristall *MHPOBC* [Gor89, Joh90] stark verwandt sind. Die chemische Struktur von *MHPOBC* ist in Abbildung 6.0.1 gezeigt. Mit Ausnahme der Verbindung *MHPBC* (Abbildung 6.1.1) wurden sämtliche Substanzen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dabrowski am „Institute of Chemistry, Military University of Technology“ in Warschau synthetisiert.

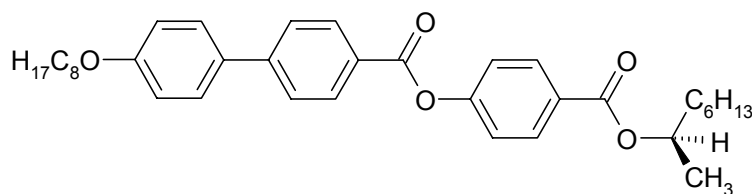


Abbildung 6.0.1: Chemische Struktur des antiferroelektrischen Flüssigkristalls *MHPOBC*.

6.1 Untersuchungen an MHPBC

Die Verbindung (R) 4-(1-Methylheptyloxycarbonyl)phenyl-4'-octyl-biphenyl-4-carboxylat (*MHPBC*) wurde von der japanischen Firma Chisso Cooperation für elektrooptische und dielektrische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die chemische Struktur von *MHPBC* ist in Abbildung 6.1.1 dargestellt. Durch den fehlenden Sauerstoff (im Vergleich zu *MHPOBC*) reduziert sich der Kristallisationspunkt beträchtlich. Dadurch werden mehr und breitere Sub-Phasen als bei *MHPOBC* ausgebildet. Im Vordergrund der Untersuchungen stand insbesondere die Charakterisierung dieser Sub-Phasen (siehe Kapitel 2.2.7) und deren Einfluss auf die Rotation der Moleküle um die lange Molekülachse. Bei früheren dielektrischen Messungen [Kil98] wurden im Frequenzbereich bei ca. 100 MHz zwei Relaxationsprozesse beobachtet. Dies wäre im Einklang mit den theoretischen Interpretationen von Carlsson und Zeks (Polarisationsmoden) [Car90, Bli91]. Während im Modell von Carlsson und Zeks eine Unabhängigkeit der Polarisation und des Tiltwinkels vorausgesetzt wird, halten H. Brand und H. Pleiner [Bra91, Ple91] das System mit vier unabhängigen Variablen (ξ_x , ξ_y , P_x , P_y) für überbestimmt. Die alternative Theorie von H. Brand und H. Pleiner zur Hochfrequenzdynamik läßt lediglich einen Relaxationsprozess im Hochfrequenzbereich erwarten. Mit der im Rahmen dieser Arbeit verbesserten Meßapparatur sollte nochmals untersucht werden, ob ein oder zwei dielektrische Relaxationsprozesse im Hochfrequenzbereich experimentell bestätigt werden können.

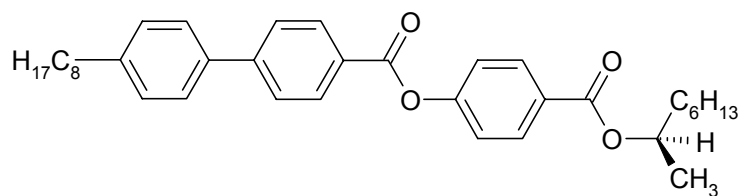


Abbildung 6.1.1: Chemische Struktur der untersuchten Verbindung *MHPBC*.

Die Substanz *MHPBC* wurde bereits von Isozaki et al. [Iso94] thermoanalytisch untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 60°C und 75°C wurden vier Phasenübergänge mit sehr geringen Phasenumwandlungsenthalpien bestimmt. Die Abkühlrate war hierbei größer als 5 K/min. In Tabelle 6.1.1 sind die Phasenübergangstemperaturen zusammengefaßt

[Kil98]. Die Zuordnung der einzelnen Phasen (siehe Kapitel 2.2.7) ergibt sich sowohl aus der Literatur [Iso94, Kil98] als auch aus eigenen Messungen (Stromumkehrkurven, Texturbetrachtungen, dielektrische Spektroskopie). Ein direkter Vergleich der mittels DSC-Messungen bestimmten Phasenübergangstemperaturen mit denen aus den Polarisations- und dielektrischen Messungen bestimmten Temperaturen ist aufgrund des stufenweisen Abkühlens und des vergrößerten Oberflächenkontaktes nur eingeschränkt möglich.

Tabelle 6.1.1: Phasenübergangstemperaturen der Verbindung MHPBC [Kil98].

	Phasenübergangstemperaturen [°C]
Aufheizen	Krist 60.1 SmC _A * 75.3 SmA* 109.8 Iso
Abkühlen	Iso 107.8 SmA* 74.5 SmC _α * 69.6 SmC _{AF} * 64.1 SmC _γ * 62.6 SmC _A * 49.8 SmI _A * 25.3 Krist

6.1.1 Polarisationsmessungen

Abbildung 6.1.2 zeigt die Polarisationsumkehrkurven von MHPBC bei verschiedenen Temperaturen. Damit der Vergleich der Polarisationskurven bei unterschiedlichen Temperaturen gewährleistet ist, wurden alle Messungen mit einer Dreiecksspannung der Amplitude von 40 V aufgenommen. Kurz unterhalb des Phasenumwandlungspunktes SmA*/SmC_α* sind zwei zum Nulldurchgang der äußeren Spannung symmetrische Signale zu erkennen. Mit steigender Frequenz nimmt der Abstand zwischen den Peaks zu, aber erst bei Frequenzen oberhalb von 1 kHz fallen die Peaks aus dem Zeitfenster. Die SmC_α*-Phase ist durch eine charakteristische antiferroelektrische Schaltcharakteristik (Doppelppeak) bei geringen elektrischen Feldern gekennzeichnet [Fuk94, Ueh97]. Die SmC_α*-Phase wurde auch von anderen Gruppen durch Ellipsometrie an freistehenden Filmen [Shi00] und Konoskopie [Iso94, Hat94] bestätigt. Mit abnehmender Temperatur wird der zweite Peak immer breiter und kleiner, um dann bei 70°C ganz zu verschwinden.

Die anschließende SmC_{AF}*-Phase ist eine antiferroelektrische Phase, die eine wesentlich höhere Sättigungsspannung besitzt als die SmC_α*-Phase. Die Schaltcharakteristik entspricht bei den gewählten Frequenzen der einer ferroelektrischen Phase. Dies liegt wohl an der langsamen Relaxationszeit in den antiferroelektrischen Grundzustand. Im Sub-Hertz Bereich spaltet sich der Polarisationspeak in der Tat weiter auf.

Bei 69°C kann man zusätzlich zum ersten Peak bei kleineren und größeren Feldern zwei weitere Signale erkennen (SmC_γ^*). Die ferrielektrische SmC_γ^* -Phase ist durch drei Polarisationsprofile gekennzeichnet [Hat94, Fuk94, Ueh97]. Die Spannungsabhängigkeit der Polarisierung entspricht der einer ferrielektrischen Phase. Der mittlere Peak der Polarisationsumkehrkurven verschwindet zusehends mit abnehmender Temperatur. In der SmC_A^* -Phase wurden nur noch die typischen zwei Polarisationspeaks beobachtet. Die Sättigungsspannung der SmC_A^* -Phase ist etwas höher als die der SmC_AF^* -Phase. Unterhalb von 50°C sind keine Signale mehr sichtbar, da die Verbindung langsam auskristallisiert. Da die Polarisationsmessungen mehr Zeit in Anspruch nehmen als DSC-Messungen besteht hier die Gefahr der Auskristallisation stärker als bei DSC-Messungen.

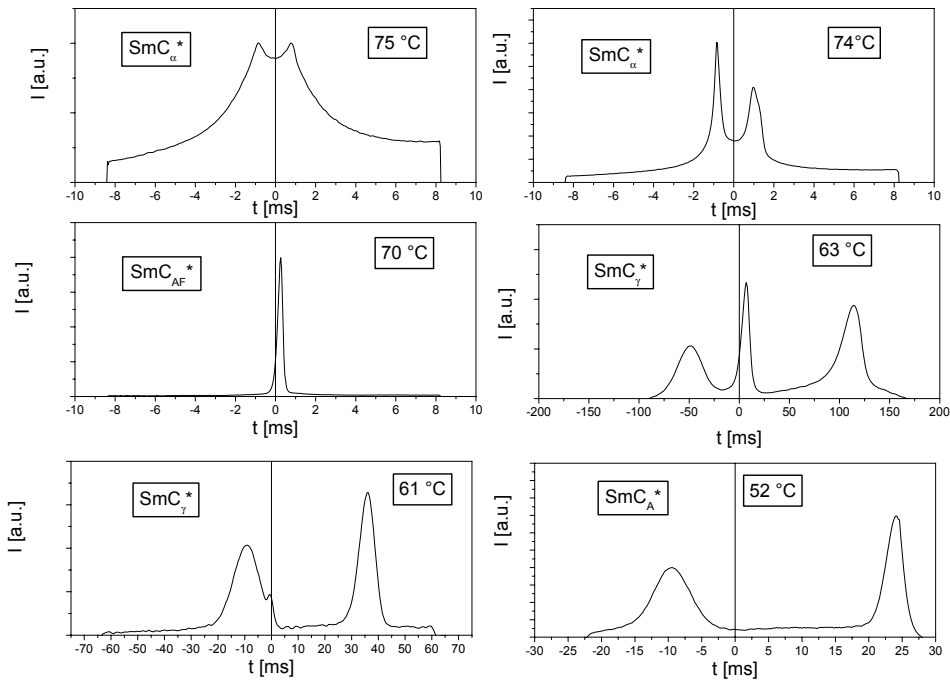


Abbildung 6.1.2: Polarisationsumkehrkurven von MHPBC bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 6.1.3 zeigt die Polarisation als Funktion der äußeren Spannung von *MHPBC* bei verschiedenen Temperaturen. In der SmC_α^* -Phase steigt die Polarisation bei 5 V stark an. Dagegen erfolgt in der SmC_{AF}^* -Phase ($T = 69^\circ\text{C}$) dieser Anstieg bei wesentlich höheren Feldern von 20 V. In der SmC_γ^* -Phase ist schon bei geringen Feldern eine Polarisation vorhanden, die ungefähr einem Drittel des maximalen Wertes entspricht. Dies ist ein typischer Verlauf für ein ferrielektrisches Schalten [Pan97, Fuk94, Ueh97]. In charakteristischen Stufen wird bei 15 V der Sättigungswert erreicht, dagegen wird in der SmC_A^* -Phase erst bei 25 V der maximale Wert von 65 nCcm^{-2} erzielt.

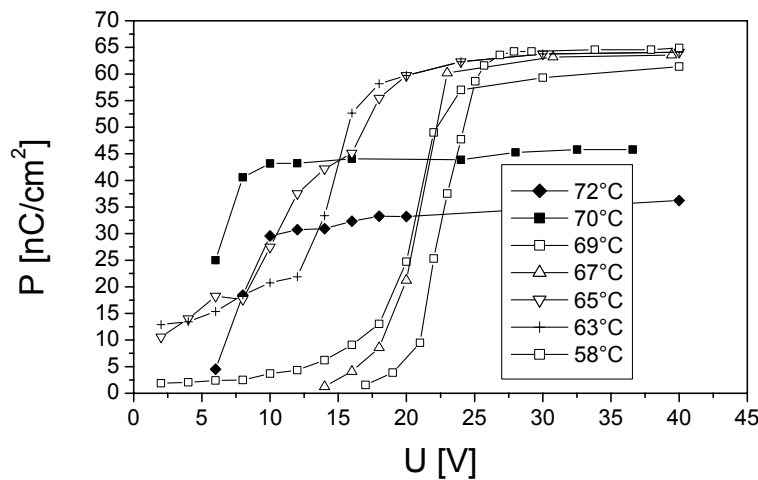


Abbildung 6.1.3: Polarisation P als Funktion der Spannung U von *MHPBC* bei verschiedenen Temperaturen ($d = 10 \mu\text{m}$).

Abbildung 6.1.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungspolarisation von *MHPBC*. Die Polarisation in der SmA^* -Phase ist durch den elektroklinen Effekt verursacht. In der SmC_α^* -Phase steigt die Polarisation mit dem Tiltwinkel an. Bei den Phasenübergangstemperaturen zu den ferrielektrischen und antiferroelektrischen Phasen sind deutliche Sprünge sichtbar. Unterhalb von 50°C kristallisiert die Verbindung langsam aus, dies führt zu einem drastischen Absinken der Polarisation.

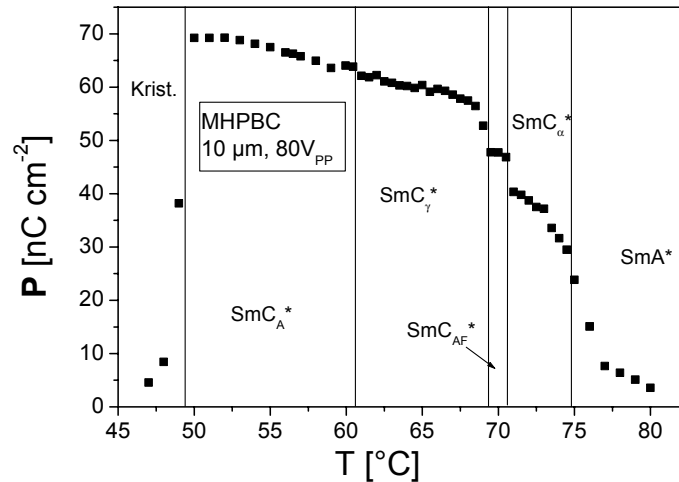


Abbildung 6.1.4: Sättigungspolarisation P als Funktion der Temperatur von *MHPBC* ($d = 10 \mu\text{m}$).

6.1.2 Dielektrische Untersuchungen

Frühere dielektrische Messungen an *MHPBC* [Kil98] im mittleren Frequenzbereich von 10 Hz – 13 MHz wurden an einer $10 \mu\text{m}$ dicken ITO-Zelle durchgeführt. Beim Studieren dieser Meßdaten könnte man vermuten, daß die geringe Zelldicke einige Sub-Phasen unterdrückt und die vorhandene ITO-Mode eine Auswertung der dielektrischen Spektren oberhalb von 1 MHz erschwert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher analoge Messungen nochmals, aber mit einer $30 \mu\text{m}$ dicken Goldzelle, ausgeführt. Das dreidimensionale Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von *MHPBC* ist in Abbildung 6.1.5 dargestellt. Die Messungen wurden mit einem Oszillationsfeld von $0.023 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ durchgeführt. Die SmC_α^* -Phase ist deutlich durch den großen Peak bei 60 kHz zu erkennen. Die ferrielektrische SmC_γ^* -Phase ist durch den Anstieg bei niedrigen Frequenzen gekennzeichnet.

In den Abbildungen 6.1.6 und 6.1.7 sind die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz f_r und Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ von *MHPBC* dargestellt. In der SmA^* -Phase ist nur die Soft-Mode sichtbar, die ein Curie-Weiss Verhalten zeigt. Im Temperaturbereich von $69^\circ\text{C} - 75^\circ\text{C}$ wurde eine Goldstone-artige Mode mit einer Relaxationsfrequenz von 60 kHz und einer Relaxationsstärke von 19 beobachtet. Diese Werte sind ungewöhnlich für eine Goldstone-Mode, da die Relaxationsfrequenz um eine Größenordnung zu hoch und die Relaxationsstärke um eine Größenordnung zu klein ist. Die Daten aus den

Stromumkehrkurven (antiferroelektrisches Schalten mit geringer Sättigungsspannung) zeigen ebenfalls, daß es sich nicht um eine SmC^* -Phase handeln kann. Diese Phase wird daher als SmC_α^* -Phase interpretiert. Dies wurde auch von anderen Gruppen durch Ellipsometrie an freistehenden Filmen [Shi00] und Konoskopie [Iso94, Hat94] bestätigt.

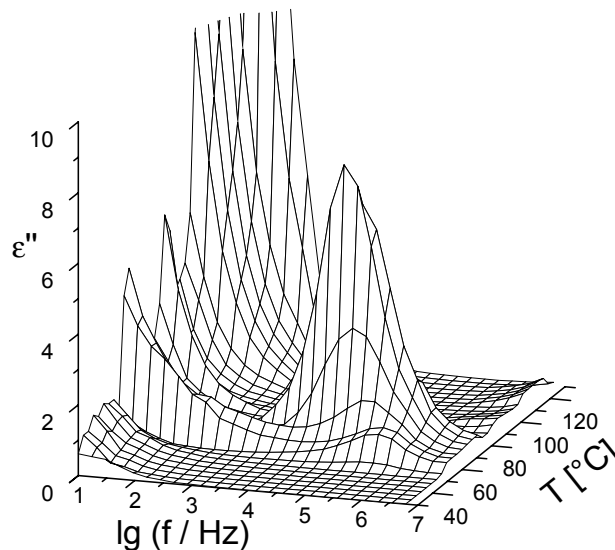


Abbildung 6.1.5: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und der Temperatur von MHPBC (BIAS 0, $d = 30 \mu\text{m}$).

Im Temperaturbereich von 65°C - 69.5°C (SmC_{AF}^* -Phase) steigt die Relaxationsfrequenz mit abnehmender Temperatur Soft-Mode artig wieder an, während die Relaxationsstärke abfällt. Im Gegensatz zur SmC_A^* -Phase wird nur ein Relaxationsprozess beobachtet. Die SmC_γ^* -Phase zeichnet sich durch einen deutlichen Anstieg der Dielektrizitätskonstanten bei niedrigen Frequenzen aus. Im Temperaturbereich von 61°C - 65°C sind drei Relaxationsprozesse sichtbar. Besonders der niederfrequente Relaxationsprozess konnte zum Teil nur noch durch den Anstieg von ϵ'' angepaßt werden. Im Temperaturbereich von 58.5°C - 61°C tritt eine antiferroelektrische Phase auf. Es handelt sich dabei um die SmC_A^* -Phase, die durch eine sehr langsame Einstellung der Temperatur schon bei 58°C in die SmI^* -Phase übergeht. Unterhalb von 57°C setzt eine zunehmende Kristallisation ein. Die hier erzielten Ergebnisse der dielektrischen Untersuchungen stimmen weitgehend mit denen von Kilian [Kil98] überein. Durch die Verwendung einer $30 \mu\text{m}$ dicken Goldzelle konnte der interessante Bereich der Sub-Phasen besser studiert werden, da im untersuchten Frequenzbereich eine sog. ITO-Mode nicht auftrat. Durch das in dieser Arbeit

verbesserte Meß- und Auswertprogramm (Mittelung der Meßwerte bei niedrigen Frequenzen, bessere Temperaturstabilisierung) konnten nun in der SmC_γ^* -Phase drei Relaxationsprozesse angepaßt werden. Der Temperaturverlauf der Relaxationsfrequenz sowie der Relaxationsstärke in der SmC_γ^* -Phase lassen zudem vermuten, daß es sich hierbei um zwei ferrielektrische Phasen handelt ($\text{SmC}_{\gamma 1}^*$ - und $\text{SmC}_{\gamma 2}^*$ -Phase), wie es auch bei anderen Verbindungen schon beobachtet wurde [Uea97, Hat97, Mac98, Sar01].

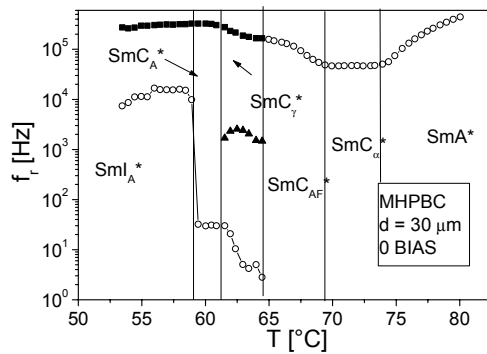


Abbildung 6.1.6: Relaxationsfrequenz f_r als Funktion der Temperatur von MHPBC

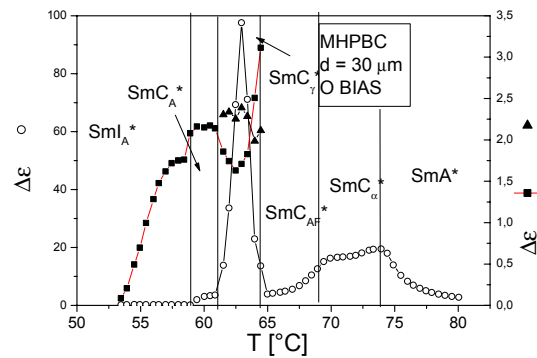


Abbildung 6.1.7: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der Temperatur von MHPBC

Das dreidimensionale Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von MHPBC im Hochfrequenzbereich (1 MHz – 1 GHz) ist in Abbildung 6.1.8 dargestellt. Im untersuchten Frequenzbereich wurden zwei Relaxationsprozesse beobachtet, der eine Prozess bei ca. 100 MHz und der andere unterhalb von 1 MHz. Da der „niederfrequente“ Prozess besser mit den Meßdaten der Mittelfrequenz-Untersuchungen anzupassen war, wurden für die Anpassungen die oben erhaltenen Werte eingesetzt. Abbildung 6.1.9 zeigt exemplarisch ein dielektrisches Spektrum von MHPBC im Hochfrequenzbereich bei 74°C. Hier sollte ein Maximum der Aufspaltung der beiden Relaxationsmoden liegen [Kil98]. In Abbildung 6.1.10 ist die dazugehörige Cole-Cole-Auflistung gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß bereits eine Cole-Cole-Funktion ausreicht, um den hochfrequenten Relaxationsprozess oberhalb von 100 MHz anzupassen.

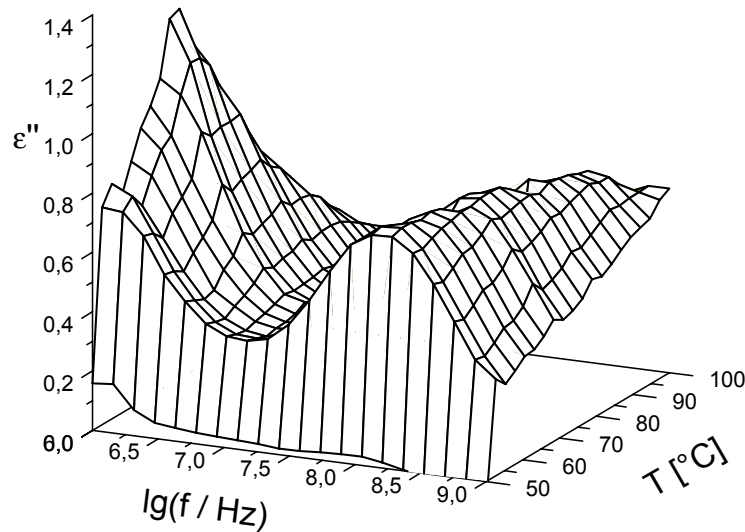


Abbildung 6.1.8: Dreibimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von MHPBC im Hochfrequenzbereich (1 MHz – 1 GHz).

Die Ergebnisse der Anpassung sind in den Abbildungen 6.1.11 und 6.1.12 dargestellt. Die hohen Werte der Relaxationsfrequenz und die geringe Änderung am Phasenübergang lassen für diese Relaxation auf die Rotation der Moleküle um die lange Achse schließen. Die Relaxationsstärke zeigt in der SmC_{α}^* -Phase ein deutliches Plateau. Dies kann durch den zunehmenden Tiltwinkel erklärt werden, d.h. die molekulare Längsachse wird etwas aus ihrer planaren Anordnung gedreht, dies führt zur Verringerung der Relaxationsstärke. In Kombination mit dem Anstieg der Dielektrizitätskonstanten nach Debye (Kapitel 2.4) resultiert das beobachtete Plateau der Relaxationsstärke.

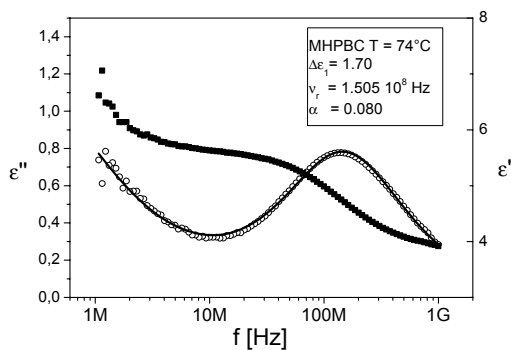


Abbildung 6.1.9: Dielektrisches Spektrum von MHPBC bei 74°C.

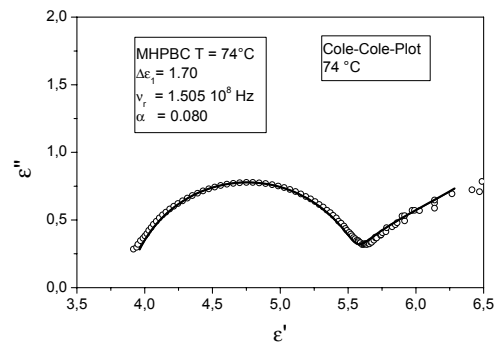


Abbildung 6.1.10: Cole-Cole-Auftragung von MHPBC bei 74 °C.

Bei einer Temperatur von 50°C tritt die Kristallisation ein und der Prozess verschwindet. Aus der Arrhenius-Auftragung lassen sich die Aktivierungsenergien der Relaxationsprozesse berechnen. Diese liegen in der SmA*-Phase bei 20.5 kJmol⁻¹ und in den getilteten Phasen nur unwesentlich höher bei 26 kJmol⁻¹. In den verschiedenen Phasen konnte im Frequenzbereich von 1 MHz - 1 GHz nur ein Relaxationsprozess, wenn auch leicht verbreitert ($\alpha = 0.1$), beobachtet werden. Dies steht in Übereinstimmung mit dielektrischen Messungen an anderen ferroelektrischen und antiferroelektrischen Verbindungen [Pan97, Sch00].

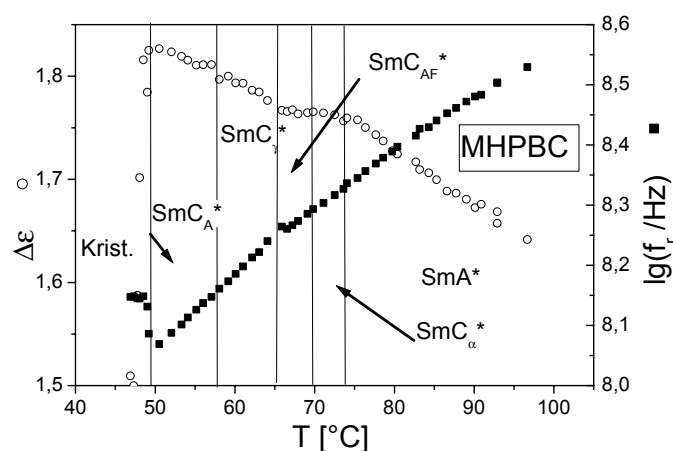


Abbildung 6.1.11: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ (offene Symbole) und der Logarithmus der Relaxationsfrequenz $\lg(f_r / \text{Hz})$ als Funktion der Temperatur von MHPBC.

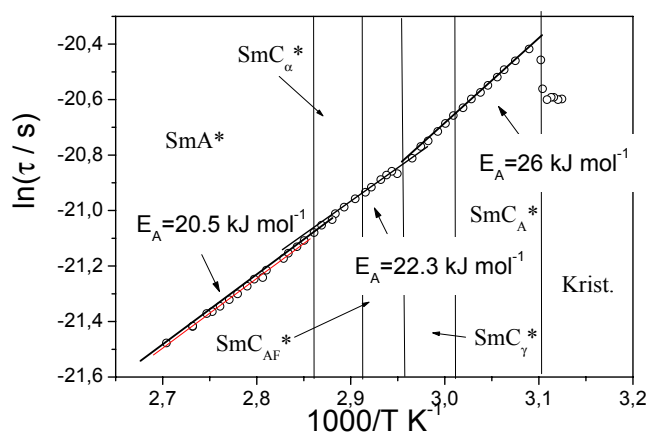


Abbildung 6.1.12: Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeit τ von MHPBC.

6.2 Untersuchungen an MHP(3F)BBBC

Die elektro-optischen und dielektrischen Messungen an *MHP(3F)BBBC* wurden in Zusammenarbeit mit Dr. M. Marzec ausgeführt [Mar00]. Abbildung 6.2.1 zeigt die chemische Struktur der untersuchten Verbindung (S)-(+)-4-(1-methylheptyloxycarbonyl) phenyl-4'-[4-(4,4,4-trifluorobutanoyloxy)-but-1-oxy] biphenyl-4-carboxylat, im folgenden bezeichnet als *MHP(3F)BBBC*.

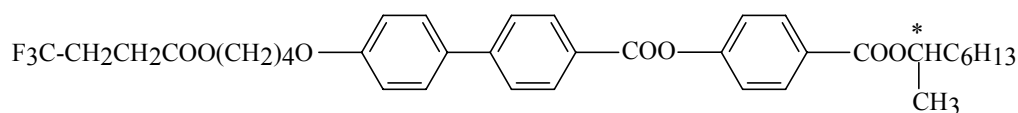


Abbildung 6.2.1: Chemische Struktur der untersuchten Verbindung *MHP(3F)BBBC*

6.2.1 Thermische Charakterisierung

Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen und –enthalpien wurden DSC-Messungen durchgeführt. Die DSC-Kurven von *MHP(3F)BBBC* in der Aufheiz- bzw. Abkühlphase sind in Abbildung 6.2.2 dargestellt (Heiz- und Abkühlrate: 5K/min). Beim Aufheizen wurden vier Phasenübergänge beobachtet. In der Abkühlkurve sind diese auch vorhanden, aber durch Unterkühlung zu tieferen Temperaturen verschoben. Die ermittelten Phasenübergangstemperaturen dieser Verbindung sind in Tabelle 6.2.1 zusammengefaßt, wobei die Phasenzuordnung durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen erfolgte.

Tabelle 6.2.1: Phasenübergangstemperaturen der Verbindung *MHP(3F)BBBC*.

	Phasenübergangstemperaturen [°C]
Aufheizen	Krist. 91.0 SmC _A * 114.6 SmC* 117.3 SmA* 119.2 Iso.
Abkühlen	Iso. 118.3 SmA* 116.8 SmC* 112.9 SmC _A * 53.5 Krist.

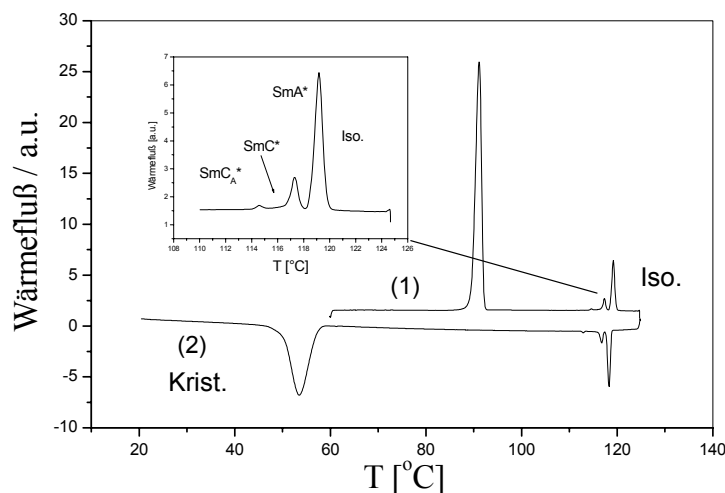


Abbildung 6.2.2: DSC-Kurven der untersuchten Verbindung *MHP(3F)BBBC* in der Aufheiz- (1) und Abkühlphase (2) [Mar00].

6.2.2 Untersuchung der spontanen Polarisation

Abbildung 6.2.3 zeigt die Polarisationsumkehrstrom-Untersuchungen für die Verbindung *MHP(3F)BBBC* bei verschiedenen Temperaturen. In der antiferroelektrischen SmC_A^* -Phase wurden deutlich zwei Polarisationsignale beobachtet [Fuk94, Faf00]. Der erste (hohe) Peak (1) in der Nähe des Nulldurchganges der äußeren Schaltspannung wird vom Übergang des feldinduzierten ferroelektrischen Zustandes in die antiferroelektrische Struktur verursacht. Der zweite Peak (2) bei höheren Feldstärken resultiert aus dem feldinduzierten Übergang in den anderen ferroelektrischen Zustand. Der kleine inverse Peak (3) nach dem ersten Signal wird durch ein teilweises direktes Schalten von einem ferroelektrischen Zustand in den anderen, gefolgt von einer Relaxation in den antiferroelektrischen Zustand, verursacht [Hou97]. Die Inhomogenitäten der mesogenen Struktur wurden von Johnsen et al. [Joh90] durch Texturveränderungen während des Schaltens nachgewiesen. Die Position des kleineren Signals verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Feldern. Dies wird durch eine zunehmende Viskosität (geringe Schaltzeit) der Verbindung erklärt. Die spontane Polarisation wird immer aus der Summe aller Peaks berechnet.

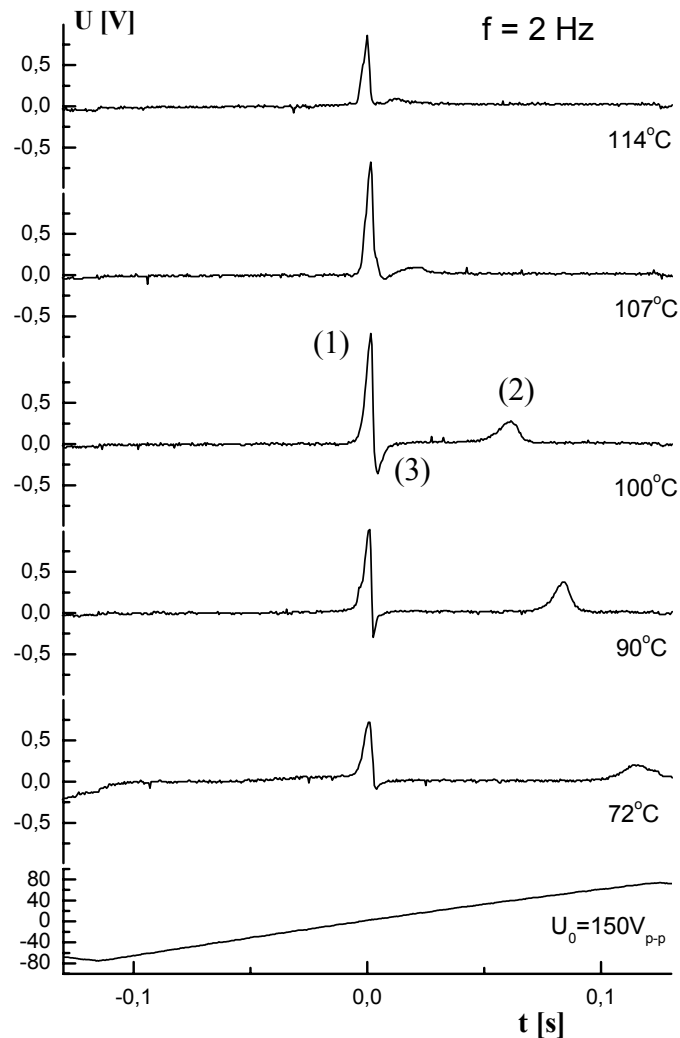


Abbildung 6.2.3: Polarisationsumkehrstrom-Untersuchungen von *MHP(3F)BBBC* bei verschiedenen Temperaturen ($d = 10\mu\text{m}$) beim Abkühlen.

In Abbildung 6.2.4 ist die Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation von *MHP(3F)BBBC* bei verschiedenen Frequenzen dargestellt. Bei den Polarisationsmessungen sind durch die experimentellen Bedingungen (Verwendung einer $10\mu\text{m}$ dicken E.H.C.-Zelle) die Phasenübergänge zu tieferen Temperaturen verschoben. In der SmC^* -Phase ($114.8\text{--}110.9^\circ\text{C}$) ist nur ein Polarisationspeak zu erwarten. Bei einer Frequenz von 25 Hz wurde auch in der SmC_A^* -Phase bis unterhalb von 100°C nur ein Peak beobachtet (Abbildung 6.2.4 a)). Erst bei niedrigeren Frequenzen (2 Hz , siehe Abbildung 6.2.4 b)) kann man deutlich zwei Peaks trennen. Mit zunehmender Stabilisierung der antiferroelektrischen Phase nimmt der zweite Peak zu und erreicht tief in der SmC_A^* -Phase ($T < 90^\circ\text{C}$) die Werte des ersten Peaks.

Das Ausmaß der Aufspaltung der beiden Signale ist sowohl feld- als auch frequenzabhängig. Im allgemeinen favorisieren höhere Frequenzen und Felder ein ferroelektrisches Schalten.

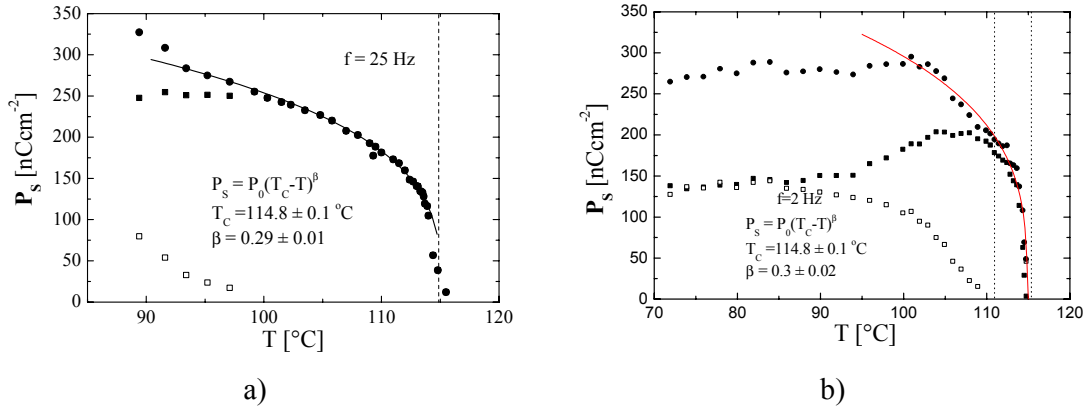


Abbildung 6.2.4: Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation von *MHP(3F)BBBC* bei verschiedenen Frequenzen a) 25 Hz und b) 2 Hz (■: großer Peak; □: kleiner Peak; ●: Summe beider Peaks)

Nach einem vereinfachten Landau-Ansatz (siehe Kapitel 2.3) wird eine Quadratwurzelabhängigkeit der spontanen Polarisation von der Temperatur vorausgesagt. Die beste Anpassung bei *MHP(3F)BBBC* ergibt aber einen Exponenten von 0.3. Dies kann damit erklärt werden, daß man sich in der Nähe eines trikritischen Punktes [Hub72, Def93, Hua81] befindet, bei dem sich ein Exponent von 0.25 ergeben sollte [Hua82]. Durch kalorimetrische Messungen an Alkoxybenzylidenen [Sti89] und *MHPOBC* [Ema96] konnte ein trikritischer Punkt nachgewiesen werden. Auch bei Untersuchungen an *DOBAMBC* (Abbildung 2.2.2) wurden Abweichungen vom idealen Verhalten gefunden [Ber88, Li89, Dum86]. Messungen an *MHPOBC* analogen Verbindungen ergaben meist Exponenten um den Wert von 0.3 [Faf00, Mar00, Bea99, Ska99, Li97]. Deutliche Übergänge erster Ordnung ergeben kleinere Werte (0.16 beim Phasenübergang SmC^*/N^* in *FFP* [Hil96]).

6.2.3 Dielektrische Untersuchungen

Die dynamischen Eigenschaften der Verbindung *MHP(3F)BBBC* wurden mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht. Für die dielektrischen Messungen wurde eine Goldzelle mit einer Schichtdicke von 23 μm verwendet. Wie aus Abbildung 6.2.5 deutlich zu erkennen ist, wurden in der antiferroelektrischen SmC_A^* -Phase zwei Relaxationsprozesse

beobachtet. Der Relaxationsprozess bei hohen Frequenzen (1 MHz) wird aufgrund der Frequenzlage, Relaxationsstärke und Temperaturverhalten als „non-cancellation“-Mode (NCM) (siehe Kapitel 2.5.4) interpretiert. Der niederfrequente Prozess besitzt eine geringere Intensität als die NCM und korreliert wahrscheinlich mit der Rotation der Moleküle um die kurze Molekülachse. Dieser wird hier als S-Prozess bezeichnet. Das dielektrische Spektrum (Abbildung 6.2.5) ist charakteristisch für antiferroelektrische flüssigkristalline Phasen und wurde an anderen Verbindungen bereits beschrieben [Ueh95, Bui97, Pan97, Faf00, Hir93, Mir93, Kil96, Mer96, Het94, Fuk90].

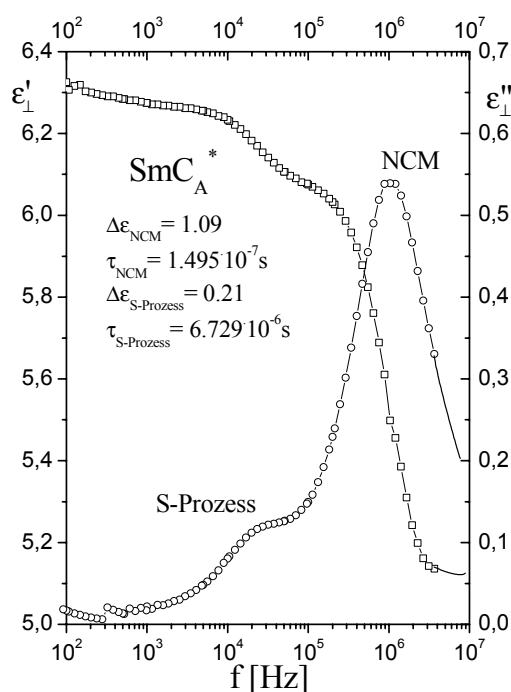


Abbildung 6.2.5:

Real- (Quadrat) und Imaginärteil (Kreise) der komplexen Dielektrizitätskonstanten als Funktion der Frequenz von MHP(3F)BBBC in der antiferroelektrischen SmC_A^{}-Phase bei 90.8°C.*

In den Abbildungen 6.2.6 (a) und (b) ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz und Relaxationsstärke der beobachteten dielektrischen Relaxationsprozesse in der SmC_A^{*}- und SmC^{*}-Phase von MHP(3F)BBBC dargestellt. Bei den dielektrischen Untersuchungen stimmen die Phasenübergangstemperaturen mit den aus DSC-Messungen ermittelten Werten besser überein als bei den Polarisationsmessungen. Ein Grund dafür könnte die Verwendung einer dickeren Meßzelle sein. In der SmA^{*}-Phase wurde eine Soft-Mode (SM) beobachtet, die das typische Curie-Weiss Verhalten am Phasenübergang SmC^{*}/SmA^{*} zeigt. Die ferroelektrische SmC^{*}-Phase wird von einer Goldstone-Mode (GM) mit einer Relaxationsfrequenz von 3 kHz dominiert. Dies ist für die Relaxationsfrequenz einer

Goldstone-Mode ziemlich hoch und tritt nur bei sehr geringer Helixganghöhe (z.B. DHF-Materialien) auf. Am Phasenübergang $\text{SmC}_A^*/\text{SmC}^*$ wurde ebenfalls ein Relaxationsprozess mit einem Soft-Mode artigen Verhalten beobachtet. Es konnte nicht geklärt werden, ob es sich hierbei um die Reste der Goldstone-Mode handelt, eine antiferroelektrische Soft-Mode auftritt oder eine zusätzliche Sub-Phase zwischen der SmC^* - und der SmC_A^* -Phase vorhanden ist. Bei den Polarisationsmessungen wurde keine zusätzliche Sub-Phase beobachtet. Außerdem sollte die Temperierung vor jeder Messung breite Phasenübergänge verhindern.

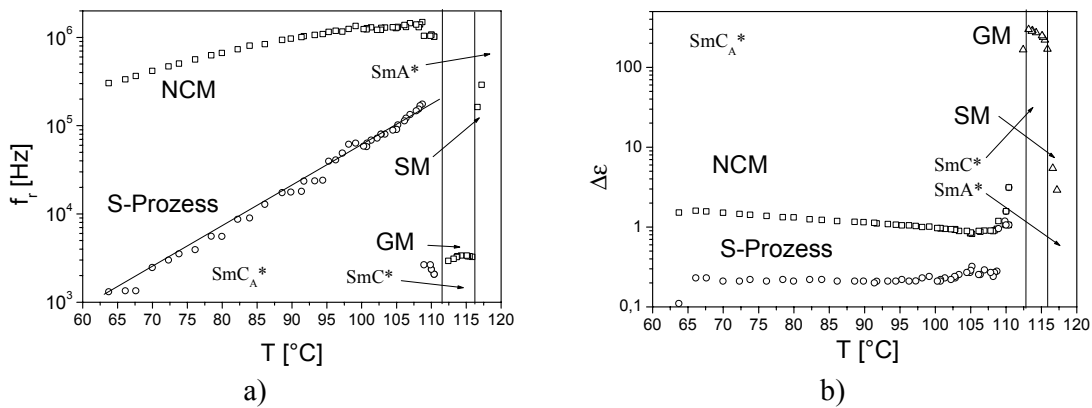


Abbildung 6.2.6 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz (a) und Relaxationsstärke (b) der beobachteten dielektrischen Relaxationsprozesse in der SmC_A^* - und SmC^* -Phase von $\text{MHP}(3F)\text{BBBC}$.

Abbildung 6.2.7 zeigt das entsprechende Arrhenius-Diagramm für die beobachteten Relaxationsprozesse NCM und S-Prozess in der antiferroelektrischen SmC_A^* -Phase von $\text{MHP}(3F)\text{BBBC}$. Beide Prozesse zeigen ein Arrhenius-Verhalten im Gegensatz zu der nicht fluorinierten Substanz MHPBBC [Faf00]. Am Phasenumwandlungspunkt $\text{SmC}_A^*/\text{SmC}^*$ wurden auch bei MHPBBC Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten gefunden. Die ermittelten Aktivierungsenergien betragen für den S-Prozess 116 kJ/mol und die NCM 42 kJ/mol.

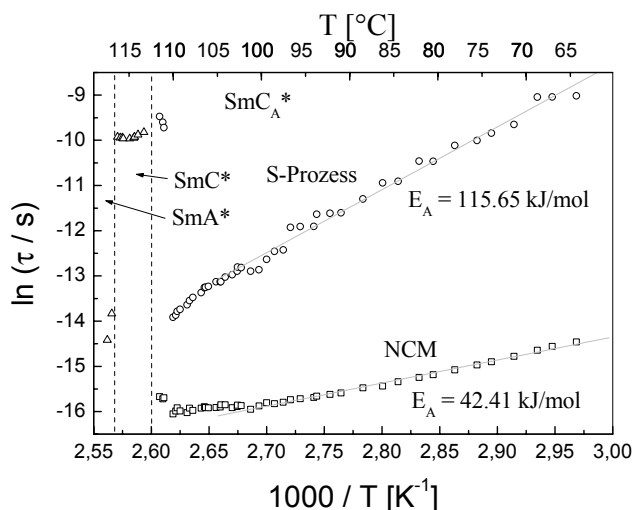


Abbildung 6.2.7: Arrhenius-Diagramm für die ermittelten Relaxationsprozesse in der antiferroelektrischen SmC_A^* -Phase von $MHP(3F)BBBC$.

6.3 Untersuchungen an $MH(Cl)PBBBC$

Die chemische Struktur der Verbindung (S)-4-(1-methylheptyloxy-carbonyl)-3-chlorophenyl-4-[4-(butanoyloxy)-but-1-oxy]biphenyl-4-carboxylat $MH(Cl)PBBBC$ ist in Abbildung 6.3.1 dargestellt. Es liegt das gleiche Grundgerüst wie bei $MHPOBC$ vor. Das Chloratom in meta-Position leistet einen großen Beitrag zum transversalen Dipolmoment. Dadurch sollte eine höhere spontane Polarisation erzielt werden. Die Untersuchungen an $MH(Cl)PBBBC$ wurden in Zusammenarbeit mit Dr. M. Makrenok [Mak01] ausgeführt.

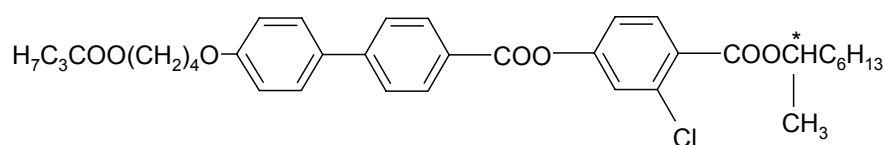


Abbildung 6.3.1: Chemische Struktur der untersuchten Verbindung $MH(Cl)PBBBC$

6.3.1 Thermische Charakterisierung

Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperaturen wurden in Krakau DSC-Messungen (Abbildung 6.3.2) und in Darmstadt polarisationsmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Phasenübergangstemperaturen der Verbindung $MH(Cl)PBBBC$ sind in

Tabelle 6.3.1 zusammengefaßt. Die Verbindung $MH(Cl)PBBBC$ weist eine antiferroelektrische SmC_A^* -Phase in einem breiten Temperaturbereich von 67.8 bis 45.5°C auf. Es sollte hervorgehoben werden, daß die antiferroelektrische SmC_A^* -Phase bis -10°C unterkühlt werden kann.

Tabelle 6.3.1: Phasenübergangstemperaturen der Verbindung $MH(Cl)PBBBC$

	Phasenübergangstemperaturen [$^\circ\text{C}$]
Aufheizen	Krist. 56.5 SmC_A^* 68.2 SmC^* 69.8 SmA^* 72.2 Iso.
Abkühlen	Iso. 71.2 SmA^* 68.4 SmC^* 67.8 SmC_A^* -10 Krist.

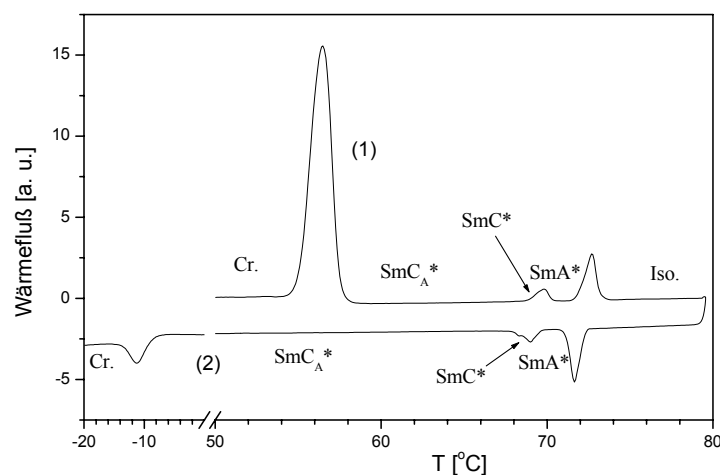


Abbildung 6.3.2: DSC-Kurven der untersuchten Verbindung $MH(Cl)PBBBC$ in der Aufheiz- (1) und Abkühlphase (2).

6.3.2 Untersuchung der spontanen Polarisierung und des Tiltwinkels

Zur Bestimmung der spontanen Polarisierung und des Tiltwinkels von $MH(Cl)PBBBC$ wurde eine E.H.C.-Zelle mit einer Schichtdicke von $6\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Mit einem elektrischen Wechselfeld von 5 MVm^{-1} und einer Frequenz von 30 Hz konnte die Probe in wenigen Minuten orientiert werden. Das kritische elektrische Feld zum Schalten in den ferroelektrischen Zustand vergrößert sich in der SmC_A^* -Phase von 1.9 auf 21 MVm^{-1} bei 27°C ($T_C - T = 41.5\text{ K}$ in Abbildung 6.3.3). Unterhalb dieser Temperatur erfolgt der Übergang in den kristallinen Zustand. Die elektro-optischen Schaltzeiten verändern sich am

Phasenumwandlungspunkt $\text{SmC}^*/\text{SmC}_A^*$ sprunghaft von $10\ \mu\text{s}$ auf $21\ \mu\text{s}$. Mit abnehmender Temperatur vergrößern sich die Schaltzeiten auf $100\ \mu\text{s}$ bei 30°C . Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurden alle Messungen zur Bestimmung der Schaltzeit bei gleicher Feldstärke von $21\ \text{MVm}^{-1}$ durchgeführt.

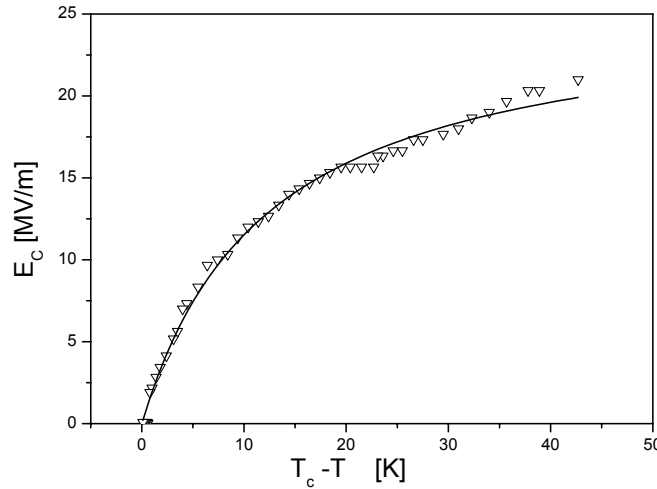


Abbildung 6.3.3: Kritisches elektrisches Feld als Funktion der reduzierten Temperatur von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$.

Abbildung 6.3.4 (a) zeigt die Polarisationsumkehrkurven und die entsprechenden optischen Hysteresen (b) von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$ bei verschiedenen Temperaturen. In der SmC^* -Phase wurde nur ein Signal gefunden. Dagegen wurden unterhalb des Phasenüberganges $\text{SmC}^*/\text{SmC}_A^*$ die für die SmC_A^* -Phase charakteristischen zwei Peaks beobachtet. Der Abstand der beiden Peaks wird mit abnehmender Temperatur immer geringer. Bei ($T_c - T = 6\ \text{K}$) überlappen die beiden Signale und können nicht mehr getrennt werden. Auch die optische Hysterese verändert sich mit abnehmender Temperatur von einem zuerst fast analogen Schalten (V-förmig) über eine klassische antiferroelektrische Hysterese hin zu einem ferroelektrischen Schalten. Eine Erklärung dafür ist, daß nun keine Relaxation in den antiferroelektrischen Grundzustand mehr erfolgt, sondern ein direktes Schalten von einem ferroelektrischen Zustand zum anderen stattfindet. Der Grund sind die hohe Feldstärke und die Relaxationszeit, die größer ist als $4/30\ \text{Hz} = 133\ \text{ms}$.

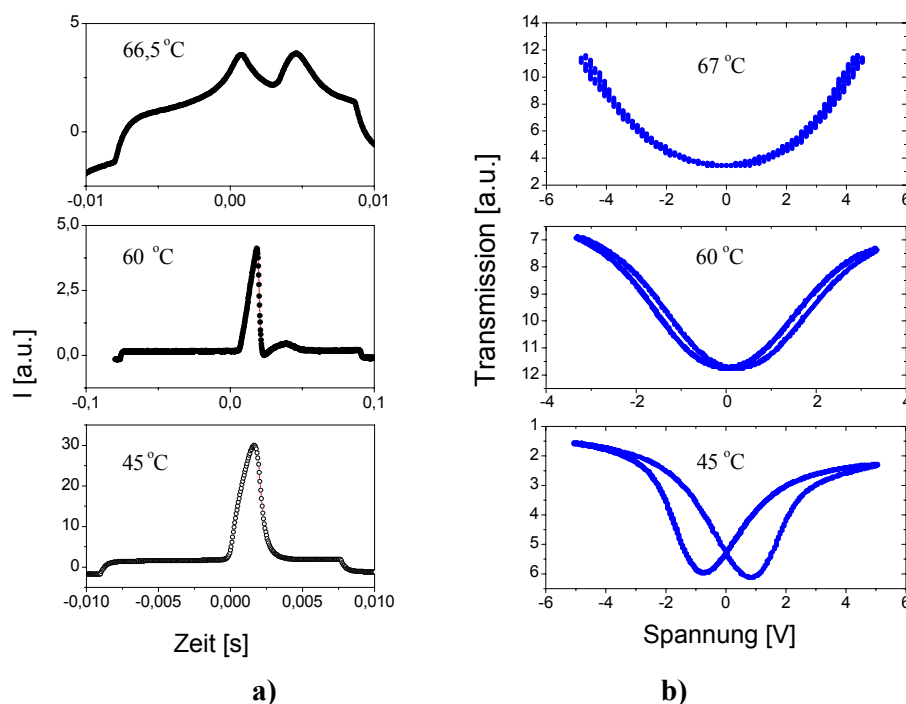


Abbildung 6.3.4: a) Polarisationsumkehrstrom-Signale und b) die dazugehörigen optischen Hysteresen von $MH(Cl)PBBBC$ bei verschiedenen Temperaturen.

Die spontane Polarisation P_S wurde nach der Polarisationsstromumkehr-Methode ermittelt. Die Temperaturabhängigkeiten der spontanen Polarisation P_S und des Tiltwinkels Θ von $MH(Cl)PBBBC$ sind in den Abbildungen 6.3.5 a) und b) dargestellt. Die Verbindung zeigt hohe P_S -Werte bis hin zu 330 nC/cm^2 , eine deutliche Steigerung gegenüber $MHPOBC$. Dies wird wie erwartet durch das Chlor-Atom in meta-Position verursacht, welches zum einen das transversale Dipolmoment erhöht und zum anderen die Rotation der Carbonylgruppe erschwert. Die Meßwerte konnten mit einem Exponentialansatz (Kapitel 2.3) angepaßt werden. Auch hier wurde wie bei Verbindung $MHP(3F)BBBC$ (siehe Kapitel 6.2) ein Exponent von 0.3 gefunden. Der Tiltwinkel erreicht bei 37°C einen beachtlichen Wert von 35°. Hier ergab die Anpassung des Temperaturverlaufes einen kritischen Exponenten von 0.14, der wesentlich kleiner ist als 0.5. Dies ist ein Hinweis darauf, daß man sich in der Nähe eines trikritischen Punktes befindet, eventuell liegt schon ein Phasenübergang erster Ordnung vor (vgl. Kapitel 6.2.3).

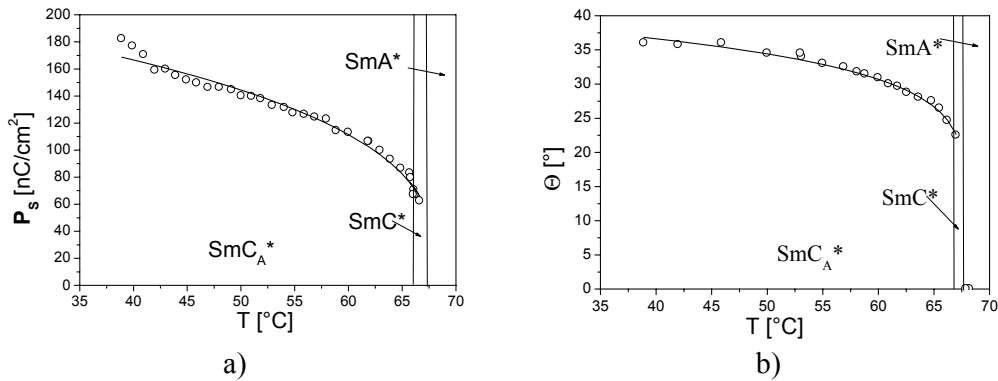


Abbildung 6.3.5: a) Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation in der antiferroelektrischen SmC_A^* -Phase von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$; b) Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$, erhalten während des Abkühlens in der SmC^* - und SmC_A^* -Phase.

6.3.3 Dielektrischen Untersuchungen

Für die dielektrischen Messungen wurde eine Goldzelle mit einer Schichtdicke von $15 \mu\text{m}$ verwendet. In Abbildung 6.3.6 ist das dreidimensionale Übersichtsspektrum des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$ dargestellt. In der SmA^* -Phase wurde im untersuchten Frequenzbereich nur die Soft-Mode gefunden. Das Relaxationsverhalten in der ferroelektrischen SmC^* -Phase wird durch die Goldstone-Mode dominiert. Die Relaxationsfrequenz der Goldstone-Mode ist im wesentlichen temperaturunabhängig und liegt im Bereich von etwa 800 Hz. Im Vergleich zu den dielektrischen Untersuchungen an $\text{MHP}(3F)\text{BBBC}$ (3 kHz, siehe Kapitel 6.2) wurde hier eine deutlich geringere Relaxationsfrequenz der Goldstone-Mode beobachtet.

In Abbildung 6.3.7 ist zur besseren Übersicht der Relaxationsprozesse in der SmC_A^* -Phase ein Detailausschnitt des dielektrischen Spektrums gezeigt. Im untersuchten Frequenzbereich sind deutlich drei Relaxationsprozesse in der SmC_A^* -Phase von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$ sichtbar.

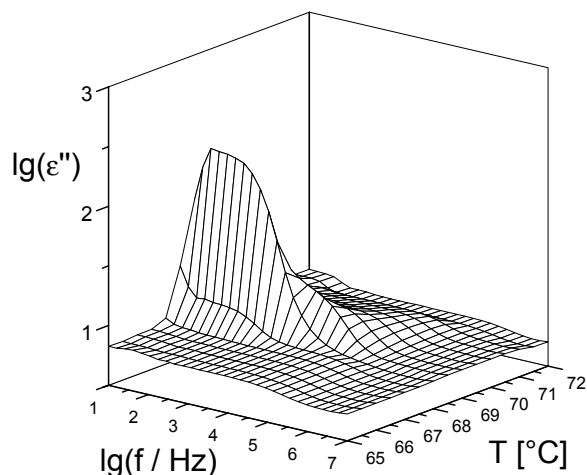


Abbildung 6.3.6: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von $MH(Cl)PBBBC$.

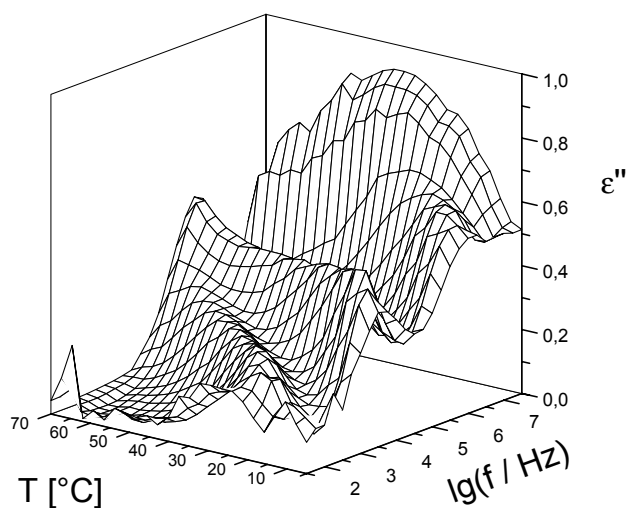


Abbildung 6.3.7: Dreidimensionales Spektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur in der SmC_A^* -Phase von $MH(Cl)PBBBC$.

Abbildung 6.3.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz der beobachteten dielektrischen Prozesse in der SmC^* - und SmC_A^* -Phase von $MH(Cl)PBBBC$. Die ermittelten Aktivierungsenergien betragen für den molekularen Prozess bei hohen Frequenzen $E_A = 82$ kJ/mol und für den niederfrequenten Prozess $E_A = 106$ kJ/mol. Der Prozess bei niedrigen Frequenzen ist mit der Reorientierung um die kurze Achse verknüpft (S-Prozess). Im Frequenzbereich $10^4 - 10^5$ Hz wurde ein weiterer Relaxationsprozess

beobachtet. Dieser wird als kollektiver Prozess, der sog. “non-cancellation“-Mode (NCM) (siehe Kapitel 2.5), interpretiert.

Da die SmC_A^* -Phase dieser Verbindung bis -10°C unterkühlt werden kann, wurden auch dielektrische Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dabei wurde ein dritter Relaxationsprozess nachgewiesen. In Abbildung 6.3.9 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ der beobachteten Prozesse von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$ dargestellt. Die hochfrequente Mode ist ein nach Arrhenius aktivierter molekularer Prozess mit einer schwach temperaturabhängigen Relaxationsstärke von 1.7. Es sollte sich hierbei um die Rotation um die Moleküllängsachse handeln. Die Aktivierungsenergie ist jedoch für eine Rotation um die lange Achse ungewöhnlich hoch. Es könnte sich eventuell auch um einen stark aktivierten intramolekularen Prozess handeln (Reorientierung der Carbonylgruppe gekoppelt mit der Chlorphenylgruppe). Solche Prozesse wurden bereits mit polarisierter FTIR-Spektroskopie nachgewiesen [Kim95, Jan92]. Im Gegensatz zur Verbindung $\text{MHP}(3F)\text{BBC}$ weist die non-cancellation-Mode kein Temperaturverhalten nach Arrhenius auf. Diese Mode zeigt oberhalb von 60°C genau wie der S-Prozess starke Abweichungen vom erwarteten Temperaturverhalten. Dieses sog. „softening“ am Phasenübergang wurde auch an anderen Verbindungen gefunden [Uea95]. Die Relaxationsstärke der NCM nimmt oberhalb von 60°C deutlich zu, während die des S-Prozesses abnimmt. Dies könnte eventuell auf die Überlappung der beiden Relaxationsprozesse zurückgeführt werden. Bei den elektrooptischen Untersuchungen wurde hier auch eine Änderung von einer Doppelhysterese zu einer einfachen Hysterese beobachtet.

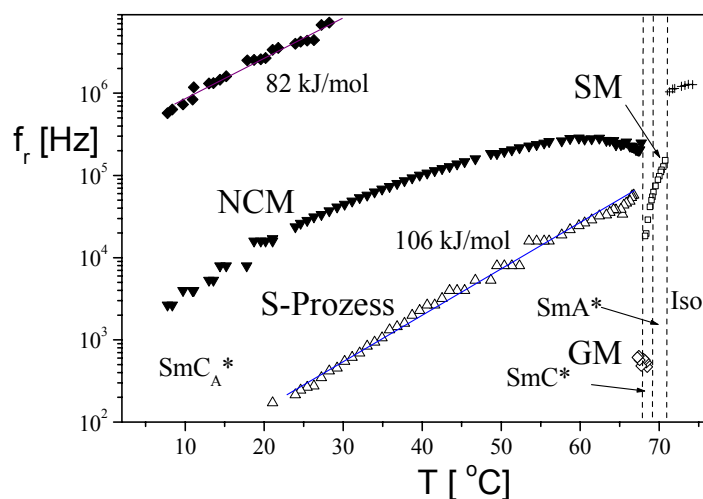


Abbildung 6.3.8: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz der beobachteten dielektrischen Relaxationsprozesse in der SmC^* - und SmC_A^* -Phase von $\text{MH}(\text{Cl})\text{PBBBC}$.

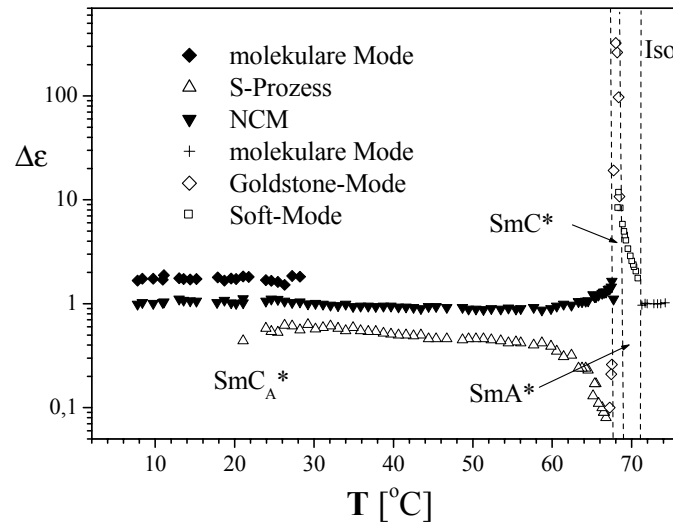


Abbildung 6.3.9: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke der beobachteten dielektrischen Relaxationsprozesse in der SmC^* - und SmC_A^* -Phase von $MH(Cl)PBBBC$.

6.4 Antiferroelektrische Mischung W120

Die antiferroelektrische Mischung *W120* wurde im Arbeitskreis von Prof. Dabrowski hergestellt, um eine bei Raumtemperatur existierende antiferroelektrische Phase zu erhalten. Ein weiteres Ziel war, einen möglichst großen Tiltwinkel und eine V-förmige Schaltcharakteristik in dünnen Zellen zu erzielen. In Tabelle 6.4.1 sind die fünf Komponenten der Mischung *W120* dargestellt. Es handelt sich hierbei um verschiedene fluorierte Verbindungen, die alle eine große Ähnlichkeit zu *MHPOBC* besitzen. Die Phasensequenz wurde mittels DSC-Messungen in Warschau wie folgt ermittelt:

Krist. $27.5^{\circ}C$ SmI_A^* ($20.9^{\circ}C$) SmC_A^* $97.7^{\circ}C$ SmC^* $101.6^{\circ}C$ SmA^* $119.7^{\circ}C$ Iso.

Tabelle 6.4.1: Chemische Struktur der fünf Komponenten der Mischung W120.

	16.65 Gew%
	6.36 Gew%
	25.28 Gew%
	34.75 Gew%
	16.96 Gew%

6.4.1 Elektro-optische Untersuchungen

Die elektro-optischen Messungen wurden in einer 6 μm dicken E.H.C.-Zelle durchgeführt. Nach einer Hochfeldbehandlung am Phasenübergang $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ wurde eine gute Orientierung erreicht. In Abbildung 6.4.1 ist die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels und der spontanen Polarisation der Mischung W120 gezeigt. Die spontane Polarisation ließ sich gut mit einem Exponential-Ansatz anpassen. Es ergab sich ein Exponent β von 0.38, dieser ist kleiner als der Wert eines vereinfachten Landau-Ansatzes von 0.5. Desweiteren läßt die Temperaturabhängigkeit des Tiltwinkels vermuten, daß man sich in der Nähe eines trikritischen Punktes (vgl. Kapitel 6.2.3) befindet. Der Phasenumwandlungspunkt $\text{SmC}^*/\text{SmA}^*$ ist bei 99°C, dieser liegt 2.1°C niedriger als der mittels DSC-Messungen ermittelte Wert. Der Tiltwinkel erreicht mit 37.5° bei 60°C recht beachtliche Werte.

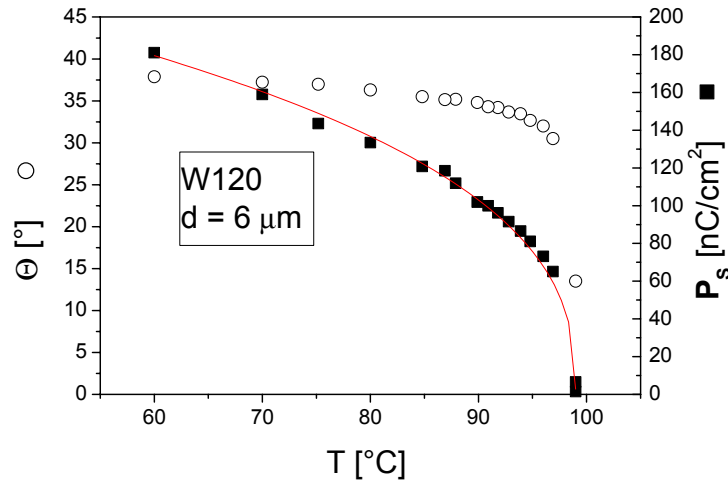


Abbildung 6.4.1: Tiltwinkel und spontane Polarisation P_s als Funktion der Temperatur der Mischung W120.

Zur Durchführung von Schaltexperimenten an der Mischung W120 benötigt man bei 30°C ein elektrisches Feld von 100 V / 6 μm . Selbst bei diesen hohen Feldern ergaben sich Schaltzeiten von 3 ms für das Anschalten und 30 ms für die Relaxation in den feldfreien Zustand (siehe Abbildung 6.4.2). Die optische Schaltcharakteristik entspricht bei 60°C und 10 Hz der eines ferroelektrischen Flüssigkristalls (Abbildung 6.4.3). Ein antiferroelektrisches Schalten konnte im gesamten Temperaturbereich mit der verwendeten Flüssigkristallzelle nicht beobachtet werden.

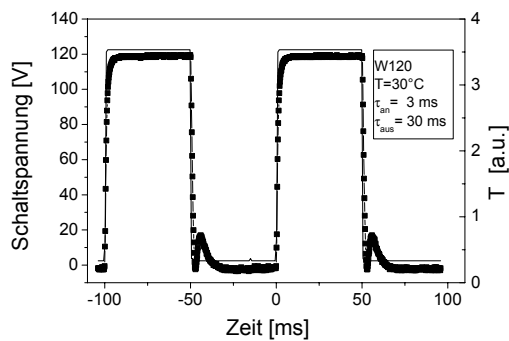


Abbildung 6.4.2: Messung der Schaltzeit von W120 bei 30°C.

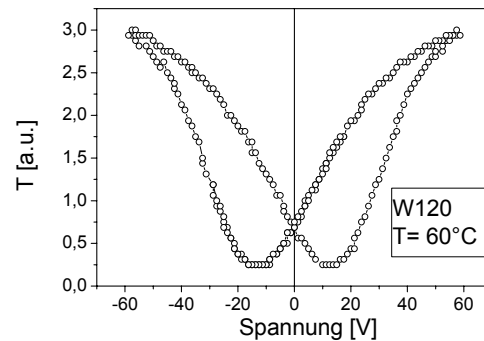


Abbildung 6.4.3: Optische Hysterese von W120 bei 60°C.

6.4.2 Dielektrische Untersuchungen

Für die dielektrischen Untersuchungen wurde eine 15 μm dicke Goldzelle verwendet, da diese es ermöglicht, vorhandene Relaxationsprozesse auch oberhalb von 1 MHz zu beobachten und auszuwerten. Eine einheitliche Orientierung wurde durch ein 30 V starkes Wechselfeld geringer Frequenz (10 Hz) innerhalb weniger Minuten erhalten. In den Abbildungen 6.4.4 und 6.4.5 sind die Relaxationsfrequenz und Relaxationsstärke als Funktion der Temperatur von Mischung W120 dargestellt. In der SmA^* -Phase wurde lediglich die Soft-Mode detektiert. In der SmC^* -Phase ist die nahezu temperaturunabhängige Goldstone-Mode der dominierende Prozess mit einer Relaxationsfrequenz von 400 Hz und einer Relaxationsstärke von 350. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Untersuchungen in der SmC^* -Phase von $MH(\text{Cl})PBBBC$ (Kapitel 6.3). In der SmC_A^* -Phase wurden drei Relaxationsprozesse beobachtet:

- Im untersuchten Frequenzbereich von 10 Hz - 13 MHz ist ein Relaxationsprozess zwischen 97°C und 45°C sichtbar. Dieser Prozess zeigt ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 107.5 kJ mol⁻¹ und wird als S-Prozess interpretiert.
- Unterhalb von 40°C wird eine weitere Mode (molekulare Mode) bei hohen Frequenzen wie bei $MH(\text{Cl})PBBBC$ beobachtet. Diese Mode zeigt ein Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungsenergie von 85.7 kJ mol⁻¹. Diese Aktivierungsenergie ist für eine Rotation der Moleküle um die lange Achse sehr hoch. Es könnte sich auch um einen intramolekularen Prozess handeln.
- Der dritte Relaxationsprozess wurde aufgrund seines Frequenz- und Temperaturverhaltens als „non-cancellation“-Mode (NCM) interpretiert. Diese Mode zeigt kein Curie-Weiss Verhalten. In der Nähe des Phasenüberganges $\text{SmC}^*/\text{SmC}_A^*$ nimmt mit ansteigender Temperatur die Relaxationsfrequenz der NCM ab.

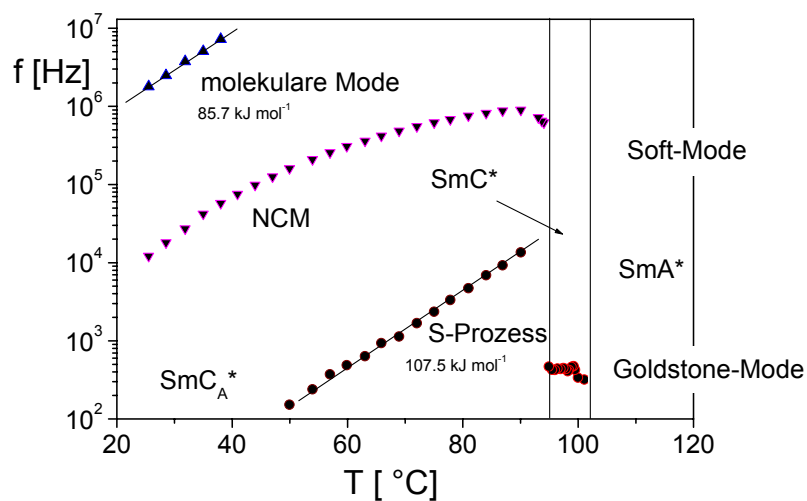


Abbildung 6.4.4: Relaxationsfrequenz als Funktion der Temperatur der Mischung W120 in allen flüssigkristallinen Phasen.

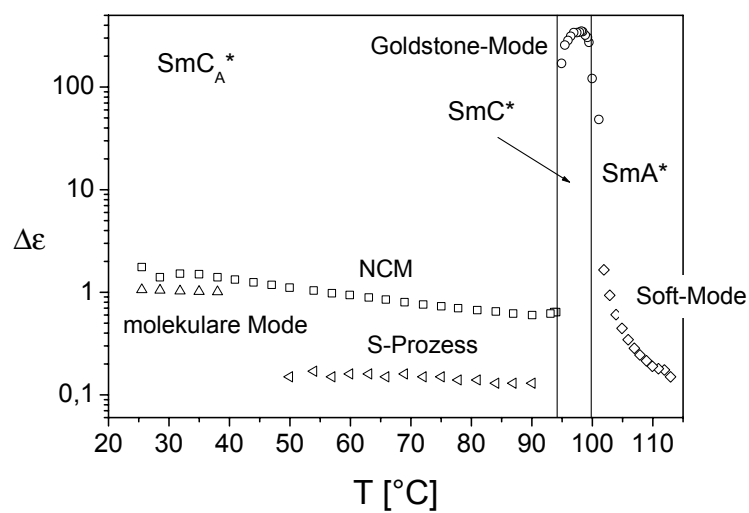


Abbildung 6.4.5: Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ als Funktion der Temperatur von W120 in allen flüssigkristallinen Phasen.

6.5 Schlußfolgerungen zu antiferroelektrischen Flüssigkristallen

Alle untersuchten Verbindungen sind Analoge des antiferroelektrischen Flüssigkristalls *MHPOBC* [Gon89, Joh90]. In der SmC_α^* -Phase wurde bei allen Verbindungen eine sog. „non-cancellation“ Mode (NCM) beobachtet, die in der Arrhenius-Auftragung meist ein gekrümmtes Temperaturverhalten aufweist. Die Relaxationsstärke dieser Mode ist im untersuchten Temperaturbereich ungefähr 1 und nimmt mit steigender Temperatur ab. Eine zweite Mode mit niedrigerer Relaxationsfrequenz, die eine sehr geringe Relaxationsstärke ($\Delta\epsilon \approx 0.2$) besitzt, wurde als Rotation der Moleküle um die kurze Achse (S-Prozess) interpretiert. Es wurde in allen Fällen eine typische Aktivierungsenergie von 100-120 kJmol⁻¹ ermittelt. Diese dielektrischen Daten harmonisieren gut mit den Werten vergleichbarer Verbindungen [Ueh95, Bui97, Pan97, Faf00, Hir93, Mir93, Kil96, Mer96, Het94, Hat94]. Zusätzlich zeigen einige Verbindungen (*MH(Cl)PBBBC* und Mischung *W120*) noch einen hochfrequenten Relaxationsprozess bei niedrigen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie von 80 - 100 kJmol⁻¹ ist ungewöhnlich hoch für eine Rotation der Moleküle um die lange Achse. Alternativ wird ein intramolekularer Prozess (intramolekulare Rotation der Carbonylgruppe) angenommen [Sch00, Kim95, Jan92].

Bei der Verbindung *MHPBC* wurden interessante dielektrische Ergebnisse erzielt. Durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte PC-gesteuerte Meßprogramm war es möglich, 50 Meßwerte pro Dekade in kleineren Temperaturintervallen zu erhalten. Dies ermöglichte es weitaus besser als mit dem vorhandenen Programm, die einzelnen Relaxationsprozesse der Sub-Phasen an z.B. Cole-Cole-Funktionen anzupassen. Im mittleren Frequenzbereich (10 Hz - 13 MHz) ist der beobachtete Relaxationsprozess in der SmC_α^* -Phase durch eine, im Vergleich zur Goldstone-Mode einer SmC^* -Phase, außergewöhnlich hohe Relaxationsfrequenz und eine geringe Relaxationsstärke gekennzeichnet. In der ferroelektrischen SmC_γ^* -Phase wurden drei Relaxationsprozesse detektiert, während in den antiferroelektrischen Phasen jeweils nur zwei Relaxationsprozesse beobachtet wurden. Die dielektrischen Untersuchungen im Hochfrequenzbereich (1 MHz – 1 GHz) ermöglichten es, einen weiteren Relaxationsprozess bei etwa 100 MHz nachzuweisen. Die früher beobachteten

zwei Relaxationsprozesse [Kil98] konnten somit nicht bestätigt werden. Selbst mit einem verbesserten Probenadapter, der parasitäre Reflexionen vermindert und ein Messen im gesamten Frequenzbereich (1 MHz – 1 GHz) ermöglicht, konnte nur ein hochfrequenter Relaxationsprozess nachgewiesen werden (eine einzige Cole-Cole-Funktion gibt eine exzellente Anpassung an die Meßwerte). Dieses Ergebnis wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

1. Die im Hochfrequenzbereich gemessenen Temperaturen der smektischen Phasenübergänge harmonieren erfreulich gut mit den Messungen im niedrigen Frequenzbereich.
2. Der Temperaturverlauf der Relaxationsfrequenz wird wie erwartet kaum von den verschiedenen Phasen beeinflusst.
3. Die ermittelte Aktivierungsenergie von 20-25 kJmol⁻¹ ist typisch für eine Rotation der Moleküle um die lange Achse.

Wie erwartet sind die gemessenen Werte der spontanen Polarisierung **Ps** der fluorierten sowie chlorierten Verbindung deutlich größer als von *MHPOBC*. Die Temperaturabhängigkeit der Polarisationssignale und der optischen Hysteresen werden durch eine zunehmende Stabilisierung der SmC_A*-Phase (*MHP(3F)BBBC*) bzw. einer langsamen Relaxationszeit in den antiferroelektrischen Zustand (*MH(Cl)PBBBC*) mit sinkender Temperatur erklärt. Die Frequenz- und Feldabhängigkeit der Polarisationspeaks (ferroelektrisches Schaltverhalten bei höheren Frequenzen (> 10 Hz) und Feldern) wird auf die langsameren Relaxationszeiten zurückgeführt.

In einer kommerziellen 6 µm dicken E.H.C.-Zelle wurde anstatt eines analogen Schaltens der Mischung W120, wie es von anderen Gruppen beschrieben wurde [And00], nur ein bistabiles Schalten beobachtet. Ein analoges Schalten wird auch meist in dünneren ($d < 2 \mu\text{m}$) Zellen mit Polyimid, das nur einen geringen Pretilt aufweist, gefunden. Trotz des großen Tiltwinkels ist die Mischung W120 für potentielle Anwendungen in Anzeigelementen uninteressant, da sehr hohe Werte von Schaltzeit und Sättigungsspannung auftreten. Das zusätzliche Einbringen von Pyrimidin-Verbindungen könnte dieser Mischung zu einer schnelleren Schaltzeit verhelfen.

7 Dielektrische Untersuchungen an Bicyclohexyl-carbonitrilen - CCNs

Nematische Flüssigkristalle mit einer negativen dielektrischen Anisotropie sind für die Display-Industrie zur Ausrichtung von dichroistischen Farbstoffen in einer flüssigkristallinen Matrix von Interesse [Whi74]. Verbindungen mit einer negativen dielektrischen Anisotropie sind relativ selten. Sie ermöglichen im Vergleich zu den „twist-nematic“ (TN) Zellen andere Arten des Schaltverhaltens. In dielektrischen Spektren dieser Verbindungen kann insbesondere die Rotation um die lange Molekülachse besser studiert werden als an dielektrisch positiven Materialien. Im Jahre 1984 hatten R. Eidenschink et al. [Eid84, Eid84a] mit den trans, trans-4,4'-m-n-Dialkyl-(1 α ,1'-bicyclohexyl)-4 β -carbonitrilen (*CCN-mn*) eine Verbindungsklasse erschlossen, die sich durch eine sehr hohe negative dielektrische Anisotropie auszeichnet [Sch84]. Die *CCN*-Verbindungen werden aus den entsprechenden trans, trans-4'-n-Alkyl-bicyclohexyl-4-carbonitrilen (*CCH-n*) durch Alkylierung erhalten (Abbildung 7.0.1). Während bei den *CCH*-Verbindungen das Dipolmoment im wesentlichen in Richtung ihrer Längsachse zeigt, steht bei den *CCN*-Verbindungen die Cyano-Gruppe nahezu senkrecht zur Moleküllängsachse. Dies führt zu den hohen negativen dielektrischen Anisotropien von -8 bis -9 [Sch84a]. Die senkrechte Orientierung des Dipolmomentes konnte durch röntgenographische [Wal89] und NMR-spektroskopische [Eid84] Untersuchungen bestätigt werden. Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie kann man selektiv die Rotation um die lange Molekülachse studieren. Da dieser Relaxationsprozess oberhalb von 1 MHz auftritt, erwies sich der Reflexions-Impedanz-Analysator HP4191A als geeignet.

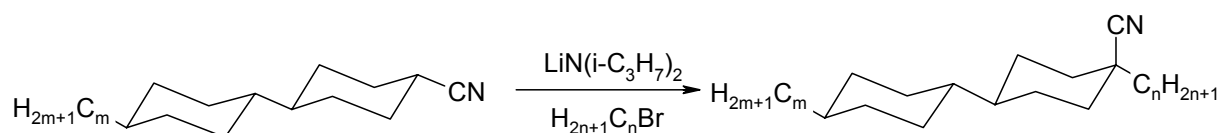


Abbildung 7.0.1: Reaktion eines *CCH-m* zu *CCN-mn*

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen *CCN-33*, *CCN-35*, *CCN-46*, *CCN-55* und *CCN-38* untersucht. Die Verbindungen wurden vom Hersteller, der Firma Merck, mit den in Tabelle 7.0.1 zusammengestellten Phasenumwandlungstemperaturen beschrieben. Außer *CCN-33* besitzen alle Verbindungen eine enantiotrope nematische Phase. Die

Verbindung *CCN-55* weist außerdem noch eine enantiotrope SmB-Phase auf. Bei den Verbindungen *CCN-46*, *CCN-35* und *CCN-38* ist die SmB-Phase monotrop. Alle Verbindungen zeigen eine sehr geringe Doppelbrechung mit $\Delta n = +0.03$ und einen Brechungsindex n_0 von 1.48. Aus dielektrischen Untersuchungen lassen sich Aussagen bezüglich Frequenzlage, Aktivierungsenergien, Ordnungsparameter und lokale Dipol-Korrelationen gewinnen.

Tabelle 7.0.1: Die von der Firma Merck zur Verfügung gestellten Phasenumwandlungstemperaturen der untersuchten CCN-Verbindungen [Mer88].

Akronym	Krist		SmB		N		Iso
CCN-33	•	33.6	-	-	(•	17.1)	•
CCN-35	•	38.4	-	-	•	45	•
CCN-38	•	41	(•	23)	•	49.5	•
CCN-46	•	30	(•	26)	•	54.7	•
CCN-55	•	25	•	30	•	66.4	•

Der Anteil des molekularen Dipolmomentes zur Dielektrizitätskonstanten in der nematischen Phase kann durch modifizierte Maier-Meier-Gleichungen [Mai61] (7.0.1-7.0.3) ausgedrückt werden (s. Kapitel 2.4).

$$(\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\perp\infty}) = \frac{N_0 F^2 h g_{\perp}}{3 k_B T \varepsilon_0} \left[\mu_l^2 (1 - S) + \mu_t^2 \left(1 + \frac{1}{2} S\right) \right] \quad (7.0.1)$$

$$(\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\parallel\infty}) = \frac{N_0 F^2 h g_{\parallel}}{3 k_B T \varepsilon_0} \left[\mu_l^2 (1 + 2S) + \mu_t^2 (1 - S) \right] \quad (7.0.2)$$

$$\varepsilon_{\perp\infty} = 1.05 \cdot n_o^2 + N_0 \frac{\mu_t^2}{\bar{v}_L^2 I_L} \quad (7.0.3)$$

Dabei ist N_0 die Anzahldichte, F und h sind lokale Onsager-Feldfaktoren, g_{\perp} und g_{\parallel} sind Kirkwood-Korrelationsfaktoren, μ_l und μ_t entsprechen dem longitudinalen und transversalen Dipolmoment und S ist der skalare Ordnungsparameter. Gleichung (7.0.3) beschreibt den Anteil zur hochfrequenten Dielektrizitätskonstanten, verursacht durch Librationsbewegungen der Moleküle um ihre Längsachse; n_o^2 entspricht dem Brechungsindex des ordentlichen

Strahls und $\bar{\nu}_L^2$ ist die Librationsfrequenz des Moleküls um die Moleküllängsachse. I_L ist der kleinste prinzipielle Wert des Trägheitsmomententensors des Moleküls. Hierbei ist zu erwähnen, daß der Anteil der parallelen Komponente zur Librationsbewegung deutlich geringer ausfällt.

Wenn das Molekül nur eine transversale Komponente des Dipolmomentes aufweist ($\mu_{\parallel}=0$), dann sollte es nur je einen Beitrag des Dipolmomentes bei beiden prinzipiellen Orientierungen (homöotrop und planar) geben. Die CCN-Verbindungen ermöglichen es somit, dielektrische Spektren zu untersuchen, die nur von einem großen, senkrecht zur Moleküllängsachse stehenden Dipolmoment beeinflusst werden (Abb. 7.01).

Ein Vergleich dieser Daten mit denen anderer nematischer Cyano-Verbindungen ist von besonderem Interesse. So wurden bei den trans, trans-4'-n-Alkyl-bicyclohexyl-4-carbonitrilen (CCH-n) [Sen88] eine antiferroelektrische Dimerenbildung beobachtet. Bei 4'-n-Alkyl-4-cyanobiphenylen (nCB) [Jad99, Jad98, Bat80] und trans-4-n-Alkyl-(4'-cyanophenyl)-cyclohexanen (PCHn) [Sch79] wurden Kirkwood-Koeffizienten g von 0.5-0.6 berechnet, diese weisen auf eine lokale antiferroelektrische Dipol-Korrelation hin. Eine wesentliche Fragestellung ist, ob Moleküle mit einer axialen Cyano-Gruppe auch ein ähnliches Verhalten zeigen. Zusätzlich zu den beiden Rotationsrelaxationen haben Jadzyn et al. [Jad99, Jad99a] an 4-(trans-4-n-Hexylcyclohexyl)-isothiocyanatobenzol (6CHBT) einen weiteren Relaxationsprozess nachgewiesen. Dieser gering aktivierte Prozess liegt an der oberen Grenze des Frequenzfensters der RF-Brücke und ist unabhängig von der Orientierung. Die Autoren interpretierten diesen Prozess als intramolekulare Rotation oder Taumel-Prozess. Inwieweit ein derartiger Relaxationsprozess auch bei den CCN-Verbindungen vorliegt, sollte ebenfalls untersucht werden.

Dielektrische Untersuchungen an dielektrisch negativen nematischen Flüssigkristallen erbrachten ähnliche Resultate [Urb98, Urb99, Urb00, Urb00a] wie bei den oben erwähnten dielektrisch positiven nematischen Flüssigkristallen. Gerade die Dialkyl-biphenylcyclohexylcarbonitrile (NCBs) [Urb00a] besitzen eine den CCN-Verbindungen sehr ähnliche axiale Cyano-Gruppierung. Zudem ist durch das aromatische System eine einfachere Orientierung im Magnetfeld möglich. Wie bei den CCN-Verbindungen konnte kein Relaxationsprozess bei tiefen Frequenzen (<1MHz) beobachtet werden. Im Prinzip wurde nur ein hochfrequenter Prozess mit einer Aktivierungsenergie von 34-38 kJmol⁻¹ gefunden. Bei 1-[4-(Hexylbicyclo[2,2,2]-octyl)-2-(3-fluoro-4-methoxyphenyl)-ethan (6BAP(F)) wurden sowohl in der isotropen als auch nematischen Phase zwei Relaxationsprozesse nachgewiesen, die als Rotationsbewegungen um die Hauptträgheitsachsen interpretiert wurden.

Bei 2-Chloro-4-heptylphenyl-4-pentylbicyclo[2,2,2]octan-1-carboxylaten (*7CP5BOC*) wurden bei planarer Orientierung jedoch zwei Relaxationsprozesse beobachtet. Ein Prozess wurde als Rotation der Moleküle um die lange Achse beschrieben, während der andere als intramolekulare Reorientierung interpretiert wurde. Beide Prozesse zeigen am Phasenumwandlungspunkt nematisch/isotrop keinen Sprung in der Relaxationszeit.

7.1 Dielektrische Untersuchungen an CCN-55

An Verbindung *CCN-55* sollen exemplarisch die dielektrischen Untersuchungen dargestellt werden. Es wurden abhängig von der Frequenz zwei Impedanz-Analysatoren HP4192A (10 Hz-13 MHz) und HP4191A (1 MHz-1 GHz) verwendet. Alle Messungen wurden mit 100 μm dicken Mylar-Spacer-Ringen, in dem in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Probenadapter, durchgeführt. Die Dicke der Ringe von 100 μm wurde deshalb gewählt, um die Kapazität der Meßzelle für Messungen bei einer Relaxationsfrequenz von etwa 100 MHz optimal einzustellen. Die Meßzelle stellt einen Plattenkondensator am Ende eines Hohlleiters dar, sehr ähnlich der Meßzelle, die von B. Gestblom und S. Wróbel für Messungen im Mikrowellenbereich eingesetzt wurde [Ges95, Ben82]. Die runde planare Geometrie der Meßzelle minimiert parasitäre Reflexionen am Meßadapter und ermöglicht so, anisotrope Messungen im gesamten Frequenzbereich durchzuführen. Eine rechteckige senkrechte Geometrie [Urb00a, Dru83] erleichtert zwar die Orientierung im Magnetfeld, führt aber oft zu einer Limitierung der Messgenauigkeit im Bereich hoher Frequenzen [Pfe93]. Eine radiale Geometrie ist für anisotrope Messungen weniger geeignet.

Die meisten calamitischen Flüssigkristalle besitzen einen aromatischen Kern und weisen, da die diamagnetische Suszeptibilität senkrecht zu den Benzolringen vom Betrag größer ist als parallel, eine positive diamagnetische Anisotropie auf. Ersetzt man diese aromatischen Ringe durch gesättigte Gruppen wie z.B. Cyclohexylgruppen, so besitzen diese Flüssigkristalle im allgemeinen eine negative diamagnetische Anisotropie durch die anhängenden terminalen Gruppen [Dun98]. Dies konnte auch experimentell an den Verbindungen *CCN-37* ($\Delta\chi = -1 \cdot 10^{-8}$) und *CCN-45* ($\Delta\chi = -1.5 \cdot 10^{-8}$) bestätigt werden [Sch84]. Die *CCN*-Verbindungen orientieren sich aufgrund der negativen diamagnetischen Anisotropie senkrecht zum angelegten Magnetfeld. Da die *CCN*-Verbindungen eine axiale Cyano-Gruppe

besitzen, orientieren sie sich auch senkrecht zu einem äußeren elektrischen Feld. Dies wird ausgenutzt, um anisotrope dielektrische Messungen durchzuführen. Mit einem elektrischen Feld wird somit eine parallele Orientierung der Moleküle zu den Elektrodenflächen (planar) erreicht (Abbildung 7.1.1, rechts), und man mißt dann die Komponente der Dielektrizitätskonstanten senkrecht zum Direktor ϵ_{\perp} . Ein magnetisches Feld parallel zu den Elektroden favorisiert eine senkrechte (homöotrope) Orientierung der Moleküle (Abbildung 7.1.1, links), und man mißt die Komponente der Dielektrizitätskonstanten parallel zum Direktor ϵ_{\parallel} . Natürlich wäre auch eine planare Orientierung möglich, bei der der Direktor gleichzeitig senkrecht zum äußeren Magnetfeld steht. Bei den CCN-Verbindungen ergab sich meist durch Wechselwirkungen mit den Grenzflächen (Messing-Elektroden) am Phasenübergang N/Iso eine bevorzugte homöotrope Orientierung, die durch Anlegen eines Magnetfeldes stabilisiert werden konnte. Bei orientierten Messungen an verschiedenen CCH-Verbindungen wurde ein ähnliches Verhalten beschrieben [Sen88].

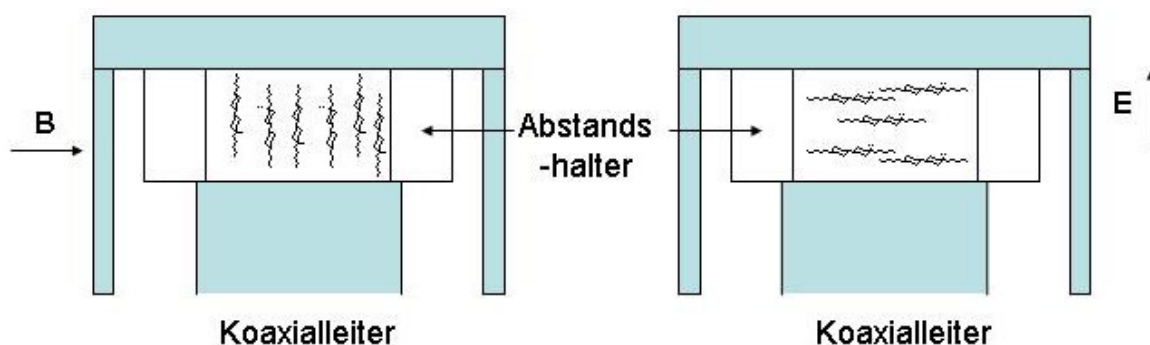


Abbildung 7.1.1: Links: Senkrechte (homöotrope) Orientierung der Moleküle zu den Elektroden mit Hilfe eines Magnetfeldes. Rechts: Parallele (planare) Orientierung der Moleküle zu den Elektroden mit Hilfe eines elektrischen BIAS Feldes.

Abbildung 7.1.2 zeigt ein „kombiniertes“ dielektrisches Spektrum von CCN-55 im Frequenzbereich 100 Hz - 1 GHz. Für die Messungen unterhalb von 1 MHz wurde die dielektrische Brücke HP4192A eingesetzt, für die Messungen oberhalb von 1 MHz wurde der Reflexions-Impedanz-Analysator HP4191A verwendet. Wie aus Abbildung 7.1.2 zu entnehmen ist, wurde im untersuchten Frequenzbereich nur ein Relaxationsprozess bei ca. 100 MHz beobachtet. Erst unterhalb von 1 kHz steigt der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten bedingt durch die DC-Leitfähigkeit wieder an. Die statische

Dielektrizitätskonstante beträgt $\epsilon_{\text{stat}} = 10.2$ und die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon = 6.8$. In Abbildung 7.1.3 ist das dazugehörige dreidimensionale Übersichtsspektrum $\epsilon''(T, f)$ von CCN-55 gezeigt.

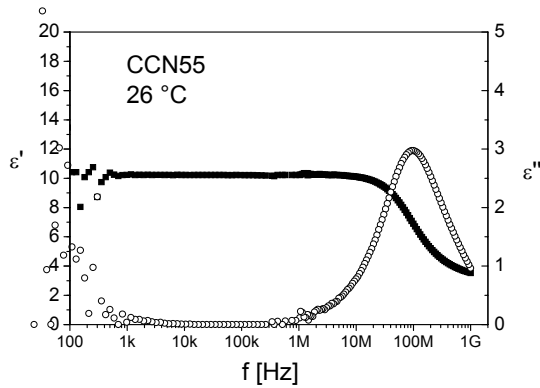


Abbildung 7.1.2: Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten im Frequenzbereich 100 Hz – 1 GHz von CCN-55 ($T = 26^\circ\text{C}$, 0 BIAS).

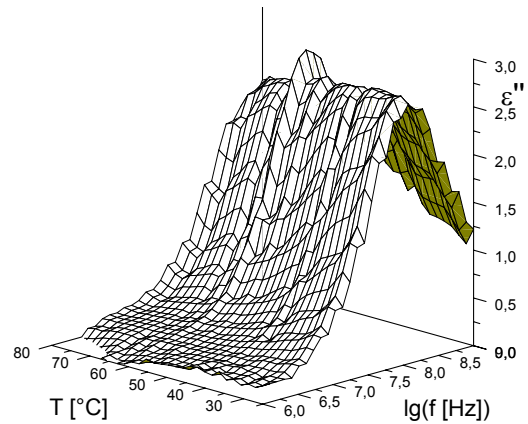


Abbildung 7.1.3: 3D-Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Temperatur und der Frequenz von CCN-55 (0 BIAS).

Die experimentell erhaltenen dielektrischen Daten wurden durch Anpassung der semiempirischen Cole-Cole-Funktion (s. Kapitel 2.5) ausgewertet:

$$\epsilon_{\parallel}^*(\omega) = 1.05 \cdot n_e^2 + \Delta\epsilon_{\parallel P} + \frac{\epsilon_{\parallel 0} - \epsilon_{\parallel \infty}}{1 + (i\omega\tau_{\parallel})^{1-\alpha_{\parallel}}} \quad (7.1.1)$$

$$\epsilon_{\perp}^*(\omega) = 1.05 \cdot n_o^2 + \Delta\epsilon_{\perp P} + \frac{\epsilon_{\perp 0} - \epsilon_{\perp \infty}}{1 + (i\omega\tau_{\perp})^{1-\alpha_{\perp}}} \quad (7.1.2)$$

n_e und n_o repräsentieren den außerordentlichen und ordentlichen Brechungsindex, $\Delta\epsilon_{\text{IP}}$ ist der Anteil der Poley-Absorption, ϵ_{i0} entspricht der quasi-statischen Dielektrizitätskonstanten; τ_i stellt die Relaxationszeit dar und α_i ist der Verbreiterungsparameter. $\Delta\epsilon_i = \epsilon_{i0} - \epsilon_{i\infty}$ ist die Relaxationsstärke.

In Abbildung 7.1.4 sind die Cole-Cole-Auftragungen in der isotropen und der nematischen Phase für CCN-55 dargestellt. Dabei sind die Temperaturen und Anpassungsparameter in den jeweiligen Abbildungen angegeben. Bei allen Cole-Cole-Auftragungen können die experimentellen Punkte mit nur einer Cole-Cole-Funktion angepasst werden. Die Librationsbewegung der Moleküle hat sowohl einen Beitrag zu ϵ_{\parallel} und

ϵ_{\perp} als auch zu ϵ_{iso} . Der Beitrag zur senkrechten Komponente ist jedoch am ausgeprägtesten. Der Verbreiterungsparameter α liegt zwischen 0.06 und 0.08. Er ist somit größer als der erwartete Wert einer Debye-Relaxation ($\alpha = 0$). Dies steht aber in voller Übereinstimmung mit dielektrischen Messungen an anderen Cyano-Verbindungen [Jad98, Jad99]. Der Wert von ϵ_{∞} in der isotropen Phase liegt genau zwischen den Werten für die planare und homöotrope Orientierung. Dies wird auf einen hochfrequenten polaren Relaxationsprozess durch eine Librationsbewegung der Moleküle um ihre Längsachse zurückgeführt [Hil69, Frö58, Böt78].

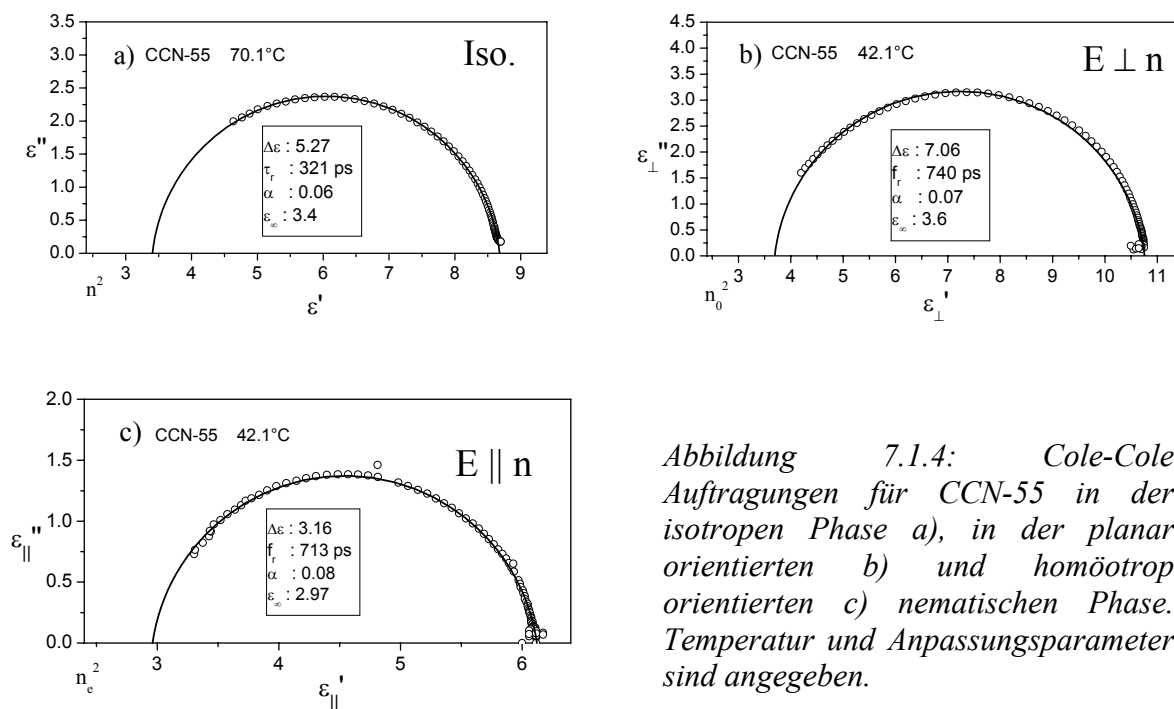


Abbildung 7.1.4: Cole-Cole Auftragsungen für CCN-55 in der isotropen Phase a), in der planar orientierten b) und homöotrop orientierten c) nematischen Phase. Temperatur und Anpassungsparameter sind angegeben.

In Abbildung 7.1.5 ist die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstanten von CCN-55 bei unterschiedlichen Orientierungen gezeigt. Dabei erkennt man in der isotropen Phase das typische Ansteigen der Dielektrizitätskonstanten mit abnehmender Temperatur [Ons36]. Bei den Messungen ohne externe statische Felder konnte kurz unterhalb des Phasenüberganges isotrop/nematisch ein kurzer Anstieg der Dielektrizitätskonstanten beobachtet werden. Wahrscheinlich orientiert sich der Direktor bei kleinem Ordnungsparameter parallel zur Elektrodenfläche und relaxiert bei größerem Ordnungsparameter in eine willkürlich ausgerichtete Polydomänenstruktur. Diesen Effekt beobachtet man auch bei orientierten Proben, die langsam ihre Orientierung verlieren, wenn das angelegte Feld entfernt wird.

Mit einem elektrischen BIAS-Feld von 0.1 MVm^{-1} wurde eine zu den Elektroden planare Ausrichtung des Direktors in der nematischen Phase erzielt. Die Dielektrizitätskonstante ist deshalb in der nematischen Phase, wie nach Gleichung (2.4.17) erwartet, größer als für die nicht orientierten Proben. Bei 25°C setzt die Kristallisation ein. Dies ist deutlich an den absinkenden Werten der Relaxationsstärke und den zunehmenden Verteilungsparametern zu erkennen. Der Übergang zur SmB-Phase wurde in den dielektrischen Spektren nicht beobachtet.

Mit einem Magnetfeld parallel zu den Elektroden ließ sich eine senkrechte (homöotrope) Orientierung erreichen. Wie zuvor schon erwähnt, spielen hier wohl auch Grenzflächeneffekte eine entscheidende Rolle. Die Relaxationsstärke in der nematischen Phase weist nun geringere Werte auf, wie auch nach Gleichung (2.4.17) zu erwarten ist. Im Vergleich zu den Daten der Firma Merck [Mer88] ist die dielektrische Anisotropie vom Wert geringer (bei RT: -5.1 im Vergleich zu -9). Ein Grund dafür könnte eine nur partiell erzielte homöotrope Orientierung sein. Bei den dielektrischen Messungen mit einem angelegten magnetischen Feld ist beim Phasenübergang N/SmB ein kleiner Sprung der Relaxationsstärke sichtbar. Dieser Sprung erfolgt zu höheren Werten der Dielektrizitätskonstanten. Dies ist ungewöhnlich, da eigentlich ein höherer Ordnungsgrad in der SmB-Phase zu erwarten ist und damit auch eine geringere Dielektrizitätskonstante ϵ_{\parallel} (Gleichung (2.4.17)). Ein ähnliches Verhalten wurde aber auch schon beim Temperaturverhalten des Brechungsindex von CCN-53 gefunden [Sch84]. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen Orientierungseffekt.

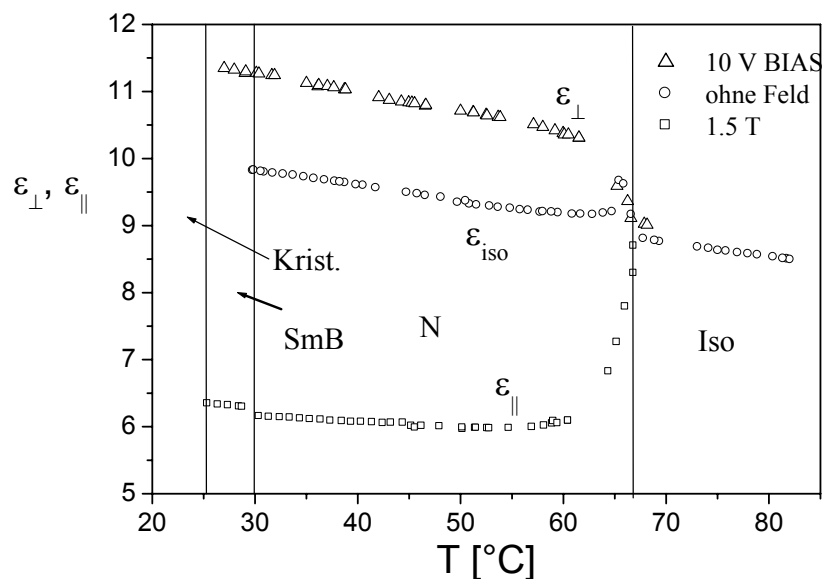


Abbildung 7.1.5: Statische Dielektrizitätskonstante von CCN-55 bei unterschiedlichen Orientierungen; ohne Feld (Kreise), 10 V BIAS (Dreiecke), 1.5 T (Vierecke).

In Abbildung 7.1.6 ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit τ von *CCN-55* bei unterschiedlichen Orientierungen dargestellt.

Theoretische Modelle der molekularen dielektrischen Relaxation in uniaxialen Medien (nematische Phase) [Ara88, Koz91, Mar71, Nor73] (siehe Kapitel 2.4.4) postulieren im allgemeinen vier Relaxationsprozesse. Beschrieben wird dies mit vier Autokorrelations-Funktionen $\phi_{11}(t)$ und $\phi_{10}(t)$ bei planarer, $\phi_{00}(t)$ und $\phi_{01}(t)$ bei homöotroper Orientierung der nematischen Phase.

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie kann experimentell nur der Relaxationsprozess um die kurze Molekülachse $\phi_{00}(t)$ eindeutig von den anderen Relaxationsprozessen eindeutig getrennt werden, da das nematische Potential hier zu einem drastischen Absinken der Relaxationsfrequenz führt. Im Falle von Molekülen ohne longitudinales Dipolmoment (z.B. *CCN*-Verbindungen) sollte bei planarer Orientierung nur noch eine Präzessionsbewegung $\phi_{11}(t)$ und bei homöotroper Orientierung die Reorientierung um die Moleküllängsachse $\phi_{01}(t)$ auftreten. Dies sollte es ermöglichen, die Relaxationsprozesse $\phi_{01}(t)$ und $\phi_{11}(t)$ separat zu untersuchen und zu vergleichen. Es wurde aber bis heute weder eindeutig gezeigt noch diskutiert, ob es überhaupt möglich ist, einen separaten $\phi_{11}(t)$ -Prozess bei planarer und einen separaten $\phi_{01}(t)$ -Prozess bei homöotroper Orientierung zu detektieren. Bei den dielektrischen Untersuchungen dieser Arbeit konnten in der Tat zwei Relaxationsprozesse bei unterschiedlichen Orientierungen makroskopisch nachgewiesen werden (s. Abbildung 7.1.4). Zusätzlich kann die Librationsbewegung der Moleküle um die Längsachse, sog. Poley-Absorption [Hil69, Frö58], durch das große transversale Dipolmoment, einen weiteren Beitrag zu $\varepsilon_{\perp\infty}$ liefern. Derartige Prozesse können im infraroten Frequenzbereich beobachtet werden [Wro85].

Zusammenfassend kann man sagen, daß die *CCN*-Verbindungen folgende Beiträge zur Dielektrizitätskonstanten liefern:

- 1) Der $\phi_{11}(t)$ -Prozess resultiert aus der molekularen Rotation um die Moleküllängsachse gekoppelt mit einer Präzessionsbewegung um den Direktor.
- 2) Der $\phi_{01}(t)$ -Prozess ergibt sich aus der Reorientierung um die Moleküllängsachse.
- 3) Die Librationsbewegung der Moleküle im nematischen Potential.

Es ist offensichtlich, daß durch die Direktorfluktuation und deren Kopplung mit der Reorientierung um die Moleküllängsachse und der Präzessionsbewegung (der $\phi_{11}(t)$ -Prozess) man kaum zwei separate mikroskopische Modell-Prozesse im Falle der CCN-Verbindungen isolieren kann. Interessanterweise kann im Falle der Cyanobiphenyle der $\phi_{01}(t)$ -Prozess im komplexen dielektrischen Spektrum durch das nematische Potential getrennt werden [Jad99, Jad98, Bat80]. In diesem Fall kann man von einem Debye-artigen Prozess sprechen.

Abbildung 7.1.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für CCN-55 in der isotropen Phase sowie für die zwei prinzipiellen Orientierungen in der nematischen Phase. Wie zu sehen ist, wurden vom makroskopischen Standpunkt zwei Relaxationsprozesse gefunden. Der \parallel -Relaxationsprozess scheint eine etwas geringere Relaxationszeit τ_{\parallel} als der \perp -Prozess τ_{\perp} zu besitzen. Durch die verbreiterten Relaxationsprozesse ($\alpha \approx 0.1$) ist aber keine Aussage darüber zu treffen, ob in der Tat hier zwei Modell-Relaxationsprozesse beobachtet wurden. Es war mit anderen Worten nicht möglich, zwei separate Relaxationsprozesse mit den Modell-Relaxationszeiten τ_{01} und τ_{11} separat darzustellen. Die geringe Differenz der Temperaturabhängigkeit könnte darauf hinweisen, daß es sich um den gleichen Relaxationsprozess, der Reorientierung um die Moleküllängsachse, handelt. Am Phasenumwandlungspunkt nematisch/isotrop wurde kein Sprung der Relaxationszeit beobachtet. Die berechneten Aktivierungsenergien unterscheiden sich in der isotropen und nematischen Phase auch nur gering. Dies ist damit zu erklären, daß die Reorientierung um die Moleküllängsachse nicht (oder nur gering) vom nematischen Potential beeinflusst wird. Die dielektrischen Untersuchungen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes ($\mathbf{B} \perp \mathbf{E}_m$) zeigen etwas geringere Relaxationszeiten und damit auch eine geringere Aktivierungsenergie von $E_A = 28.8 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Differenz verbleibt aber im Bereich des experimentellen Fehlers von $\pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$. Daher kann man von einem identischen Temperaturverhalten der Relaxationszeiten sprechen.

Theoretische Überlegungen [Dun02] über die Abhängigkeit der dipolaren Relaxationsprozesse vom Ordnungsparameter (theoretisch bei fixierter Temperatur) kommen zu ähnlichen Resultaten. Abhängig von der Anisotropie der Rotationsdiffusionskonstante kann τ_{01}/τ_0 sich schneller verringern als τ_{11}/τ_0 mit Vergrößerung des Ordnungsparameters. Mit der Temperaturabhängigkeit von τ_0 in der isotropen Phase ergibt sich eine geringere Aktivierungsenergie für τ_{01} .

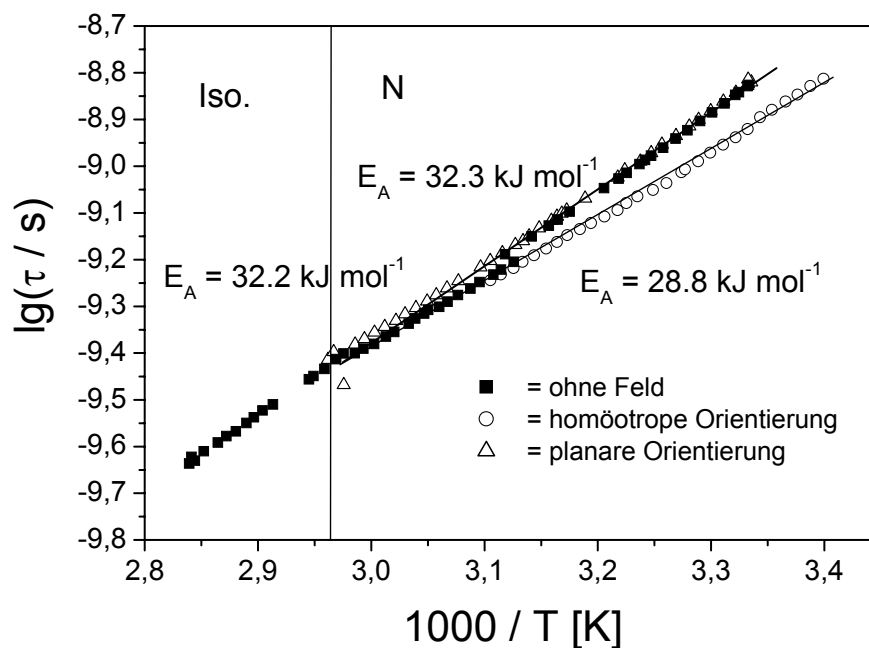


Abbildung 7.1.6: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-55 bei unterschiedlichen Orientierungen.

7.2 Vergleich der verschiedenen CCN-Verbindungen

Die dielektrischen Untersuchungen der anderen Verbindungen (CCN-33, CCN-38, CCN-46 und CCN-35) zeigten ähnliche Resultat wie CCN-55; sie sind im Anhang aufgeführt. Die enantiotrope nematische Phase der CCN-Verbindungen wurde bei den in Tabelle 7.0.1 angeführten Temperaturen beobachtet. Die monotrope nematische Phase der Verbindung CCN-33 konnte nicht nachgewiesen werden; CCN-33 konnte nur bis 3°C unterkühlt werden. Der erwartete Sprung der Dielektrizitätskonstanten beim Übergang zur SmB-Phase konnte nicht beobachtet werden. Die dielektrischen Ergebnisse der untersuchten CCN-Verbindungen sind in Tabelle 7.1.1 zusammengefaßt. Zum besseren Vergleich der CCN-Verbindungen wurde die Relaxationsfrequenz und Dielektrizitätskonstante aus der isotropen Phase auf Raumtemperatur extrapoliert. Die Tendenz, daß Moleküle mit längeren Alkylketten eine geringere Dielektrizitätskonstante aufweisen, ist vernünftig, da auch die Dipoldichte abnimmt. Die Aktivierungsenergien E_A für die isotrope Phase und bei den verschiedenen Orientierungen in der nematischen Phase sind ebenfalls angegeben. Für die Verbindung CCN-46 konnte keine homöotrope Orientierung erzielt werden.

Tabelle 7.2.1: Zusammenfassung der dielektrisch ermittelten Daten der fünf untersuchten CCN-Verbindungen.

Akronym	CCN-33	CCN-35	CCN-38	CCN-46	CCN-55
ϵ_{iso} bei 25°C	7.45	7	6.5	6.7	6.78
E_{A} [kJ mol ⁻¹]					
iso. Phase	35.2	31.4	32.2	33.4	32.2
planar	-	30.4	32.3	32.8	32.3
homöotrop	-	27.0	31.4	-	28.8-
lg (f_{r} / Hz) bei 25°C	8.15	8.12	7.98	8.04	8.0

7.3 Vergleichende Diskussion

Die gemessenen Relaxationsfrequenzen liegen im gleichen Frequenzbereich wie die Relaxationsfrequenzen ähnlicher Cyano-Verbindungen (4'-n-Alkyl-4-cyanobiphenyle (*nCB*) [Jad99, Jad98, Bat80], trans-4-n-Alkyl-(4'-cyanophenyl)-cyclohexane (*PCHn*) [Sch79] und trans, trans-4'-n-Alkyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile (*CCH-n*) [Sen88]) hinsichtlich der Rotation um die Moleküllängsachse. Dielektrische Untersuchungen an anderen dielektrisch negativen nematischen Flüssigkristallen (z.B. 1-[4-(Hexylbicyclo[2,2,2]-octyl)-2-(3-fluoro-4-methoxyphenyl)-ethan (*6BAP(F)*) und 2-Chloro-4-heptylphenyl 4-pentylbicyclo[2,2,2]octan-1-carboxylate (*7CP5BOC*)) zeigen ein ähnliches Temperaturverhalten für die Rotation um die Moleküllängsachse [Urb98, Urb99, Urb00, Urb00a], wie bei dielektrisch positiven nematischen Flüssigkristallen beschrieben.

Bei den CCN-Verbindungen ist die Rotation um die kurze Molekülachse, durch das zur Moleküllängsachse senkrecht stehende Dipolmoment, dielektrisch inaktiv, und konnte deshalb nicht untersucht werden. Ein weiterer intramolekularer Relaxationsprozess, wie von anderen Gruppen [Jad99, Urb02, Urb99] beschrieben, konnte nicht beobachtet werden. Einzig ein symmetrisch verbreiteter Relaxationsprozess konnte für beide prinzipiellen Orientierungen gefunden werden. Wie erwartet nehmen die Relaxationszeiten mit kleinerer Molekülmasse ab. Die Aktivierungsenergien der CCN-Verbindungen ändern sich nur gering,

die Varianz liegt im Bereich des experimentellen Fehlers von $\pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$. Der über alle fünf *CCN*-Verbindungen gemittelte Wert der Aktivierungsenergie beträgt 31 kJ mol^{-1} . Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Aktivierungsenergien der dielektrisch negativen nematischen Flüssigkristalle *6BAP(F)* und *7CP5BOC* von $29 - 30 \text{ kJmol}^{-1}$ für die Rotation um die Moleküllängsachse in der isotropen Phase. Die Aktivierungsenergie von 21 kJmol^{-1} der Verbindung 4-(trans-4-n-hexylcyclohexyl)-isothiocyanatobenzol (*8CHBT*) [Jad99] ist jedoch etwas niedriger. Dies kann aber durch die sterisch anspruchsvolleren Cyclohexylringe im Vergleich zu den dortigen Phenylringen erklärt werden.

Theoretische Modelle der dipolaren Relaxation in uniaxialen Medien [Ara88, Mar71, Nor73] postulieren zwei Relaxationsprozesse für die *CCN*-Verbindungen in der nematischen Phase, einer für jede prinzipielle Orientierung. Experimentell wurde hier befunden, daß die Relaxationszeit und Aktivierungsenergie für den τ_{\parallel} -Prozess bei homöotroper Orientierung etwas geringer sind als für τ_{\perp} bei planarer Orientierung.

Im Vergleich zu den dielektrischen Messungen an *CCH*-Verbindungen [Sen88] wurde bei den *CCN*-Verbindungen ein kontinuierlicher Anstieg der Dielektrizitätskonstanten in der isotropen Phase mit abnehmender Temperatur beobachtet. Bei den *CCH*-Verbindungen wurde ein kritisches Verhalten mit einem Maximum durch eine zunehmende Dimerenbildung (lokale antiferroelektrische Orientierung) interpretiert [Sen88]. Die größere Temperaturabhängigkeit und das Fehlen des kritischen Verhaltens der Dielektrizitätskonstanten weist daraufhin, daß in den *CCN*-Verbindungen keine Dimerenbildung vorliegt. Die dielektrischen Untersuchungen an den flüssigkristallinen Phasen und der isotropen Phase lassen damit den Schluß zu, daß genauso wie im Kristall [Wal89] Monomere vorliegen. Ein relativ temperaturunabhängiger Kirkwood-Koeffizient (molekulares Dipolmoment von 3.75 Debye und Dichte von 0.99 kg l^{-1} [Wal89]) konnte mit 0.62 für die *CCN*-Verbindungen abgeschätzt werden. Dieser Wert von 0.62 zeigt eine lokale antiferroelektrische Korrelation der Dipolmomente an. Für andere Cyano-Verbindungen wurden leicht geringere Werte des Kirkwood-Koeffizienten gefunden (z.B. *5CB*: $g = 0.56-0.6$ [Jad98]). Aus den dielektrischen Daten der *CCH*-Verbindungen [Sen88] läßt sich beispielsweise für *CCH-7* bei 75°C ein Kirkwood-Koeffizient von etwa 0.2 abschätzen. Auf eine detailliertere Darstellung wurde aufgrund der Unsicherheit bei der Berechnung des molekularen Dipolmomentes und der Dichte verzichtet.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat dielektrische und elektro-optische Untersuchungen an verschiedenen flüssigkristallinen Systemen zum Gegenstand. Neue Erkenntnisse wurden erarbeitet hinsichtlich der Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen und den elektro-optischen Eigenschaften. Diese Erkenntnisse wurden eingesetzt bei der Herstellung von optimierten ferroelektrischen Mischungen für spezielle Anwendungen wie Polarisationsstellern zur Polarisations-Moden-Dispersion, Projektionsdisplays und photonischen Kristallen. Weiterhin haben dielektrische Untersuchungen an Mischungen in eingeschränkten Geometrien zu einem besseren Verständnis der Polymer-Flüssigkristall Wechselwirkungen geführt. Die Phasen antiferroelektrischer Flüssigkristalle wurden mittels dielektrischer Spektroskopie charakterisiert. Neue Erkenntnisse einer nematischen Verbindungsklasse mit negativer dielektrischer Anisotropie wurden durch dielektrische Messungen im Hochfrequenzbereich gewonnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der dielektrische Meßplatz verbessert. Zur besseren Steuerung wurde ein C-Programm geschrieben, daß die vorherige Limitierung der Meßpunkte von 99 aufhebt und auf beliebig viele Meßpunkte erweitert. Außerdem sind jetzt kleinere Temperaturintervalle möglich. Dies erlaubt eine bessere Anpassung der dielektrischen Spektren und eine genauere Auflösung der Phasensequenzen. Zudem kann durch Mittelung der Meßwerte das Rauschen im niedrigen Frequenzbereich minimiert werden. Für die Messungen im Hochfrequenzbereich wurde ein verbesserter Meßadapter entwickelt, der parasitäre Reflexionen wesentlich verringert und somit eine Auswertung der dielektrischen Spektren im gesamten Meßbereich (1 MHz – 1 GHz) erlaubt.

Der Einfluß der chemischen Konstitution auf das Phasenverhalten und die Induktion chiral bedingter elektro-optischer Parameter ferroelektrischer flüssigkristalliner Mischungen wurden für verschiedene chirale Dotierstoffe symmetrischer Terphenyl-Verbindungen systematisch untersucht. Es wurden Mischungen mit einer chiralen Komponente, die sowohl als optisch nicht aktive Mesoform und in S-Konfiguration vorhanden war, hergestellt, dabei konnte die Konzentration der achiralen Matrix-Komponenten konstant gehalten werden bei gleichzeitiger Variation der chiralen Dotierstoffkonzentration. Damit wurde gezeigt, daß die flüssigkristallinen Parameter wie Tiltwinkel und Viskosität nur von der chemischen Zusammensetzung der hergestellten Mischung abhängen und nicht von der des chiralen Dotierstoffes. Die spontane Polarisierung und die Schaltzeit skalieren dabei linear mit der Konzentration an chiraler Komponente.

Erstmals wurden dielektrische Messungen an Polymer dispergierten ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen (PDFLCs) und Polymer stabilisierten ferroelektrischen flüssigkristallinen Mischungen (PSFLCs) durchgeführt.

Die Einkapselung des ferroelektrischen Flüssigkristalls in eine Polymermatrix (PDFLC) verringert sowohl die spontane Polarisierung P_s als auch den effektiven Tiltwinkel. Das Sättigungsfeld erhöht sich von 1 MVm^{-1} auf 6 MVm^{-1} . Die Relaxationsstärke nimmt um ungefähr eine Größenordnung ab, während die Relaxationsfrequenz sich um etwa die gleiche Größenordnung erhöht. Dieses Verhalten wird durch die verringerten P_s -Werte und den größeren Einfluß der Polymergrenzflächen erklärt.

Bei den PSFLCs wurde nachgewiesen, daß ein Netzwerk mit einer SmC^* -Symmetrie eine lokale SmC^* -Ordnung in einer orthogonalen SmA^* -Phase induziert. Eine deutliche Goldstone-artige Relaxation wurde bei der Phasenübergangstemperatur $\text{SmC}^*/\text{SmA}^* T_C$ beobachtet. Die Relaxationsstärke und Relaxationsfrequenz dieser Mode steigt mit zunehmender Polymerkonzentration mit einem Sättigungsverhalten bei 5 Gew.% Polymer. Ein Polymernetzwerk, das in der SmA^* -Phase gebildet wird, induziert eine lokal orthogonale Ordnung in der SmC^* -Phase und führt deshalb zu einer Unterdrückung der Goldstone-Mode im Bereich der SmC^* -Phase nahe T_C .

Die in der Arbeitsgruppe von Prof. Dabrowski neu synthetisierten antiferroelektrischen Flüssigkristalle wurden thermisch, elektrisch, elektro-optisch und dielektrisch untersucht. Alle Verbindungen sind Analoge des am meisten untersuchten antiferroelektrischen Flüssigkristalls *MHPOBC*. In der SmC_α^* -Phase ist bei allen Verbindungen eine sogenannte „non-cancellation“-Mode (NCM) aufgetreten. Eine zweite Mode mit niedrigerer Relaxationsfrequenz besitzt eine sehr geringe Relaxationsstärke ($\Delta\epsilon \approx 0.2$) und wurde als Rotation der Moleküle um die kurze Achse (S-Prozess) interpretiert. Es wurde in allen Fällen eine typische Aktivierungsenergie von $E_A = 100\text{--}120 \text{ kJmol}^{-1}$ ermittelt. Zusätzlich zeigen einige Verbindungen (*MH(Cl)PBBBC* und die Mischung *W120*) noch einen hochfrequenten Relaxationsprozess bei niedrigen Temperaturen.

Bei der Verbindung *MHPBC* wurden interessante dielektrische Ergebnisse erzielt. Durch das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Meßprogramm war es möglich, 50 Meßwerte pro Dekade in kleineren Temperaturintervallen zu erhalten. Dies ermöglichte es besser, die einzelnen Relaxationsprozesse in den Sub-Phasen an Cole-Cole-Funktionen anzupassen. Im mittleren Frequenzbereich (10 Hz – 13 MHz) ist der beobachtete Relaxationsprozess in der SmC_α^* -Phase durch eine außergewöhnlich hohe Relaxationsfrequenz und eine geringe Relaxationsstärke, im Vergleich zur Goldstone-Mode einer SmC^* -Phase, gekennzeichnet. In der ferrielektrischen SmC_γ^* -Phase wurden drei Relaxationsprozesse gefunden, während in den antiferroelektrischen Phasen von *MHPBC* jeweils nur zwei Relaxationsprozesse nachgewiesen wurden. Bei den dielektrischen Messungen im Hochfrequenzbereich (1 MHz - 1 GHz) wurde ein weiterer Relaxationsprozess bei etwa 100 MHz detektiert. Die früher beobachteten zwei Relaxationsprozesse [Kil98] konnten nicht bestätigt werden. Dies spricht gegen das theoretische Modell von Carlsson und Zeks [Car90] und für das Modell von Brand und Pleiner [Bra91, Ple91]. Der Temperaturverlauf der Relaxationsfrequenz wird wie erwartet kaum von den verschiedenen Phasen beeinflusst. Die ermittelte Aktivierungsenergie von 20-25 kJ mol^{-1} ist typisch für eine Rotation der Moleküle um die lange Achse.

An einer Verbindungsklasse dielektrisch negativer Nematen (trans, trans-4,4'-m-n-Dialkyl-(1 α ,1'-bicyclohexyl)-4 β -carbonitrile (*CCN-nm*)) wurden dielektrische Hochfrequenzmessungen (1 MHz - 1 GHz) durchgeführt. Die gemessenen Relaxationsfrequenzen liegen im gleichen Frequenzbereich wie die Relaxationsfrequenzen ähnlicher Cyano-Verbindungen (trans-4-n-Alkyl-(4'-cyanophenyl)-cyclohexane (*PCHn*), 4'-n-Alkyl-4-cyanobiphenyle (*nCB*)) [Jad99, Jad98] für eine Rotation um die Moleküllängsachse. Wie erwartet nehmen die Relaxationszeiten mit kleinerer Molekülmasse ab. Die Aktivierungsenergien der *CCN*-Verbindungen ändern sich nur gering um einen Mittelwert von 31 kJmol⁻¹. Im Vergleich mit den dielektrischen Messungen an *CCH*-Verbindungen (trans, trans-4'-n-Alkyl-bicyclohexyl-4-carbonitrile) [Sen88] wurde bei den *CCN*-Verbindungen ein kontinuierlicher Anstieg der Dielektrizitätskonstanten in der isotropen Phase mit abnehmender Temperatur beobachtet. Ein kritisches Verhalten mit einem Maximum wurde bei den *CCH*-Verbindungen durch eine zunehmende Dimerenbildung (lokale antiferroelektrische Orientierung) interpretiert. Die größere Temperaturabhängigkeit und das Fehlen des kritischen Verhaltens der Dielektrizitätskonstanten läßt vermuten, daß in den *CCN*-Verbindungen keine Dimerenbildung vorliegt.

9 Literatur

- [Abd89] I. Abdulhalim, G. Moddel, K. M. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1603 (1989).
- [And00] A. L. Andreev, E. P. Pozhidaev, I. N. Kompanets, T. B. Fedosenkova, V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, T. Weyrauch, W. Haase, *Ferroelectrics* **243**, 189 (2000).
- [And00a] G. Andersson, R. Dabrowski, W. Drzewinski, J. E. Lagerwall, M. Matuszczyk, T. Matuszczyk, P. Perkowski, Z. Raszewski, *Ferroelectrics* **244**, 437 (2000).
- [And93] A. L. Andreev, N. I. Chernova, I. N. Kompanets, M. V. Loseva, A. V. Parfenov, A. I. Pavluchenko, E. P. Pozhidaev, *Proc. SPIE (Optical Information Processing)* **2051**, 212 (1993).
- [Ara88] K. Araki, G. S. Attard, A. Kozak, G. Williams, G. W. Gray, D. Lacey, G. Nestor, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **84**, 1067 (1988).
- [Att86] G. S. Attard, *Mol. Phys.* **58**, 1087 (1986).
- [Bah87] C. Bahr, G. Heppke, *Liq. Cryst.* **2**, 825 (1987).
- [Bah91] C. Bahr, G. Heppke, *Phys. Rev. A* **44**, 3669 (1991).
- [Bah93] C. Bahr, D. Fliegner, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1842 (1993).
- [Bar91] P. Barois, J. Pommier, J. Prost, *Springer Verlag, Berlin*, Solitons in Liquid Crystals, 191 (1991).
- [Bar98] R. Bartolino, N. Scaramuzza, E. S. Barna, A. Th. Ionescu, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, *J. Appl. Phys.* **84**, 2835 (1998).
- [Bat80] L. Bata, A. Buka, *Pergamon Press, Oxford*, Advances in Liquid Crystal Research and Applications, 251 (1980).
- [Bea99] F. Beaubois, V. Faye, J. P. Marcerou, H. T. Nguyen, J. C. Rouillon, *Liq. Cryst.* **26**, 1351 (1999).
- [Ben82] M. D. Benadda, J. C. Carru, C. Druon, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **15**, 132 (1982).
- [Ber87] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, D. I. Dergachev, *Abstracts of 1st International Symp. on FLC, Bordeaux, France*, 62 (1987).
- [Ber88] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, S. A. Pikin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **158A**, 3 (1988).
- [Ber89] L. A. Beresnev, V. G. Chigrinov, D. I. Dergachev, E. P. Pozhidaev, J. Fünfschilling, M. Schadt, *Liq. Cryst.* **5**, 1171 (1989).

- [Ber92] L. A. Beresnev, G. Scherowski, M. Pfeiffer, W. Haase, C. Escher, R. Wingen, *Mol. Mat.* **2**, 73 (1992).
- [Ber95] L. A. Beresnev, E. Schumacher, S. A. Pikin, Z. Fan, B. I. Ostrovsky, S. Hiller, A. P. Onokhov, W. Haase, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2404 (1995).
- [Ber96] L. A. Beresnev, S. Hiller, D. Kilian, W. Haase, J. Hossfeld, W. Dultz, A. P. Onokhov, *Thema Forschung, Heft 1*, 18 (1996).
- [Ber97] L. A. Beresnev, W. Dultz, A. P. Onokhov, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **304**, 285 (1997).
- [Ber97a] L. A. Beresnev, A. Biradar, W. Dultz, S. A. Pikin, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **299**, 525 (1997).
- [Ber98] L. A. Beresnev, W. Haase, *Opt. Mat.* **9**, 201 (1998).
- [Bli78] R. Blinc, B. Zeks, *Phys. Rev. A* **18**, 740 (1978).
- [Bli91] R. Blinc, M. Copic, I. Drevensek, A. Levstik, I. Musevic, B. Zeks, *Ferroelectrics* **113**, 59 (1991).
- [Bli94] L. M. Blinov, V. G. Chigrinov, *Springer Verlag, New York*, Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials, 391 (1994).
- [Bli95] L. M. Blinov, L. A. Beresnev, W. Haase, *Ferroelectrics* **174**, 221 (1995).
- [Bli96] L. M. Blinov, L. A. Beresnev, W. Haase, *Ferroelectrics* **181**, 187 (1996).
- [Bli99] L. M. Blinov, D. Ganzke, S. Palto, E. P. Pozhidaev, T. Weyrauch, W. Haase, *Mol. Mat.* **11**, 241 (1999).
- [Bon87] M. F. Bone, D. Coates, W. A. Crossland, P. Gunn, P. W. Ross, *Display* **8**, 115 (1987).
- [Bor80] M. Born, E. Wolf, *Pergamon Press, Frankfurt* Principles of Optics, 2nd ed. (1980).
- [Böt78] C. J. F. Böttcher, P. Bordewik, *Elsevier*, Theory of Electric Polarisation, Vol.2 (1978).
- [Bra91] H. R. Brand, H. Pleiner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **8**, 11 (1991).
- [Bro89] D. J. Broer, J. Boven, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **190**, 2255 (1989).
- [Bro89a] D.J. Broer, R. A. M. Hikmet, G. Challa, *Makromol. Chem.* **190**, 3201 (1989).
- [Bro91] D. J. Broer, G. N. Mol, G. Challa, *Makromol. Chem.* **192**, 59 (1991).
- [Bru78] M. Brunet, C. Williams, *Ann. Phys.* **3**, 237 (1978).
- [Bui97] M. Buivydas, F. Gouda, G. Anderson, S. T. Lagerwall, J. Bömelburg, G. Heppke, B. Gestblom, *Liq. Cryst.* **23**, 723 (1997).

- [Bür97] R. Bürkle, R. Klette, E. Lüder, R. Bunz, T. Kallfass, *SID 97 DIGEST*, 109 (1997).
- [Car83] T. Carlson, I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **95**, 373 (1983).
- [Car90] T. Carlsson, B. Zeks, C. Filipic, A. Levstik, *Phys. Rev. A* **42**, 877 (1990).
- [Cep93] M. Cepic, G. Heppke, J.-M. Hollidt, D. Löttsch, B. Zeks, *Ferroelectrics* **147**, 159 (1993).
- [Cep95] M. Cepic, B. Zeks, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **263**, 61 (1995).
- [Cep96] M. Cepic, B. Zeks, *Liq. Cryst.* **20**, 29 (1996).
- [Cep98] M. Cepic, B. Rovsek, B. Zeks, *SPIE Proceedings* **3318**, 112 (1998).
- [Cha88] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L729 (1988).
- [Cha89] A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, A. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1261 (1989).
- [Cha89a] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989).
- [Che93] N. Chernova, A. M. Loseva, E. P. Pozhidaev, N. Korotkova, *Ferroelectrics* **138**, 95 (1993).
- [Cla80] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 899 (1980).
- [Cla88] N. A. Clark, T. P. Rieker, *Phys. Rev. A* **37**, 1053 (1988).
- [Col41] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
- [Cra96] G. P. Crawford, S. Žumer, *Taylor & Francis, London*, Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks (1996).
- [Dal85] L. G. P. Dalmolen, S. J. Picken, A. F. De Jong, W. H. De Jeu, *J. Phys. (Paris)* **46**, 1443 (1985).
- [Dan67] V. V. Daniel, *Academic Press, London*, Dielectric Relaxation (1967).
- [Deb29] P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog Co., 4 (1929).
- [Deb34] P. Debye, *Phys. Z.* **35**, 101 (1934).
- [Deb45] P. Debye, *Dover Publications, London*, (1945).
- [Def93] A. D. Defontaines, J. Prost, *Phys. Rev. E* **47**, 1184 (1993).
- [Die00] I. Dierking, *Adv. Mater.* **12**, 167 (2000).
- [Die00a] I. Dierking, M. A. Osipov, S. T. Lagerwall, *Europ. Phys. J. E* **2**, 303 (2000).
- [Die01] I. Dierking, *VCH, Weinheim*, Textures of Liquid Crystals - in preparation (2001).
- [Die96] I. Dierking, F. Gießelmann, P. Zugemaier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **281**, 79 (1996).

- [Die97] I. Dierking, L. L. Kosbar, A. Afzali-Ardakani, A. C. Lowe, G. A. Held, *J. Appl. Phys.* **81**, 3007 (1997).
- [Die99] I. Dierking, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **43**, 1332 (1999).
- [Don78] R. Y. Dong, J.S. Lewis, E. Tomchuk, E. Bock, *J. Chem. Phys.* **69**, 5314 (1978).
- [Dru83] C. Druon, J. Wacrenier, F. Hardouin, N. H. Tinh, H. Gasparoux, *J. de Phys.* **44**, 1195 (1983).
- [Dru83] C. Druon, J. M. Wacrenier, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 151 (1983).
- [Dum86] S. Dumrongrattana, C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 464 (1986).
- [Dum86a] S. Dumrongrattana, C. C. Huang, *J. Physique* **47**, 2117 (1986).
- [Dun86] D. A. Dunmur, D. A. Hitchen, Xi-Jun Hong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **140**, 303 (1986).
- [Dun98] D. A. Dunmur, K. Toriyama, *Wiley-VCH Verlag, Weinheim*, in Handbook of Liquid Crystals, Vol.1 Fundamentals, Editors: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, 204 (1998).
- [Dun02] D. A. Dunmur, to be published.
- [Eid84] R. Eidenschink, G. Haas, M. Römer, B. S. Scheuble, *Angew. Chem.* **96**, 151 (1984).
- [Eid84a] R. Eidenschink, G. Haas, M. Römer, B. S. Scheuble, *14. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Ref. 3 (1984).
- [Ema94] K. Ema, J. Watanabe, H. Yao, *Ferroelectrics* **156**, 2057 (1994).
- [Ema96] K. Ema, M. Ogawa, A. Takagi, H. Yao, *Phys. Rev. E* **54**, R25 (1996).
- [Epp84] R. Eppenga, D. Frenkel, *Mol. Phys.* **52**, 1303 (1984).
- [Faf00] A. Fafara, M. Marzec, W. Haase, S. Wrobel, D. Kilian, M. Godlewska, K. Czuprynski, R. Dabrowski, *Ferroelectrics* **245**, 81 (2000).
- [Far00] A. Fafara, M. Marzec, W. Haase, S. Wrobel, D. Kilian, M. Godlewska, K. Czuprynski, R. Dabrowski, *Ferroelectrics* **245**, 81 (2000).
- [Fin90] U. Finkenzeller, *Spektrum der Wissenschaft* **8**, 54 (1990).
- [Fre33] V. Frederiks, V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1933).
- [Fri22] G. Friedel, *Ann. Phys.* **19**, 273 (1922).
- [Fri76] S. Friberg, *American Chemical Society, Washington D.C.*, Lyotropic Liquid Crystals (1976).
- [Frö58] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London (1958).

- [Fuk90] M. Fukui, H. Orihara, A. Suzuki, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L329 (1990).
- [Fuk94] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Izozaki, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1994).
- [Ful25] G. Fulcher, *J. Am. Ceramic Soc.* **8**, 339 (1925).
- [Fun95] Y. K. Fung, D.-K. Yang, S. Ying, L.-C. Chien, S. Žumer, J. W. Doane, *Liq. Cryst.* **19**, 797 (1995).
- [Gal91] Y. Galerne, L. Liebert, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2891 (1991).
- [Gan98] D. Ganzke, *Diplomarbeit, TU-Darmstadt*, (1998).
- [Gas00] M. Gasser, A. Gembus, D. Ganzke, I. Dierking, *Mol. Mat.* **12**, 347 (2000).
- [Gee88] T. Geelhaar, *Ferroelectrics* **85**, 329 (1988).
- [Gen69] P. G. De Gennes, P. Pincus, *Solid State Commun.* **7**, 339 (1969).
- [Gen72] P. G. De Gennes, *Solid State Commun.* **10**, 753 (1972).
- [Gen93] P.G. De Gennes, J. Prost, *Oxford Science Publication, Oxford*, The Physics of Liquid Crystals, Vol.2, 198 (1993).
- [Ges96] B. Gestblom, S. Wróbel, *Liq. Crystals* **18**, 31(1995).
- [Gie95] F. Gießelmann, P. Zugenmaier, *Phys. Rev. E* **52**, 1762 (1995).
- [Glo89] M. Glogarova, J. Pavel, *Liq. Cryst.* **6**, 325 (1989).
- [Goo91] W. Goodby, R. Blinc, N. A. Clark, S. T. Lagerwall, M. A. Osipov, S. A. Pikin, T. Sakurai, K. Yoshino, B. Zeks, *Gordon & Breach, Philadelphia*, Ferroelectric Liquid Crystals. Principles, Properties and Applications (1991).
- [Goo98] J. W. Goodby, G. W. Gray, *Wiley-VCH Verlag, Weinheim*, in Handbook of Liquid Crystals, Vol.1 Fundamentals, Editors: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, 17 (1998).
- [Gor00] M. Gorkunov, S. A. Pikin, W. Haase, *JETP Letters* **72**, 57 (2000).
- [Gor00a] M. Gorkunov, S. A. Pikin, W. Haase, *Ferroelectrics* **244**, 19 (2000).
- [Gor89] E. Gorecka, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 131 (1989).
- [Gra84] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Leonard Hill, Glasgow und London*, Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures, (1984).
- [Gru72] H. Gruler, G. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 299 (1972).
- [Haa00] W. Haase, D. Ganzke, E. P. Pozhidaev, M. Ozaki, T. Matsui, K. Nakayama, K. Yoshino, *J. Soc. Elec. Mat. Eng.* **9**, 95 (2000).

- [Haa99] W. Haase, D. Ganzke, E. P. Pozhidaev, *Mat. Res. Symp. Proc.* **559**, 15 (1999).
- [Han84] M. A. Handschy, N. A. Clark, *Ferroelectrics* **59**, 69 (1984).
- [Hat94] J. Hatano, Y. Hanakai, H. Furue, H. Uehara, S. Saito, K. Murashino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5498 (1994).
- [Hav66] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci.* **C14**, 89 (1966).
- [Hav67] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [Hel69] W. Helfrich, *J. Chem. Phys.* **51**, 4092 (1969).
- [Hel72] W. Helfrich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 187 (1972).
- [Hew84] Hewlett-Packard, *Tokyo, Operation and Service Manual 4192A LF Impedance Analyser* (1984).
- [Hij88] N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics* **85**, 99 (1988).
- [Hil69] N. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price, M. Davis, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand, London (1969).
- [Hil94a] S. Hiller, S. A. Pikin, W. Haase, J. W. Goodby, I. Nishiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1170 (1994).
- [Hil96] S. Hiller, *Dissertation, TU-Darmstadt*, (1996).
- [Hil96a] S. Hiller, A. M. Biradar, S. Wróbel, W. Haase, *Phys. Rev. E* **56**, 641 (1996).
- [Hir93] K. Hiraoka, H. Takezoe, A. Fukuda, *Ferroelectrics* **147**, 13 (1993).
- [Hol71] K. E. Van Holde, *Prentice Hall, Englewood Cliffs*, Physical Biochemistry, (1971).
- [Hou97] J. Hou, J. Schacht, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, *Liq. Cryst.* **22**, 401 (1997).
- [Hua81] C. C. Huang, S. C. Lien, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1917 (1981).
- [Hua82] C. C. Huang, J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **25**, 3385 (1982).
- [Hub72] J. Hubbard, P. Schofield, *Phys. Lett. A* **40**, 245 (1972).
- [Hum72] R. L. Humphries, P. G. James, G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 1031 (1972).
- [Iso92] T. Isozaki, K. Hiraoka, Y. Takanishi, H. Takezoe, A. Fukuda, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Liq. Cryst.* **12**, 59 (1992).
- [Iso93] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, I. Kawamura, *Phys. Rev. B* **48**, 1343 (1993).
- [Iso94] T. Isozaki, H. Takezoe, A. Fukuda, Y. Suzuki, I. Kawamura, *J. Mater. Chem.* **4**, 237 (1994).

- [Iva00] N. R. Ivanov, S. A. Pikin, D. Ganzke, T. Weyrauch, W. Haase, *Ferroelectrics* **244**, 361 (2000).
- [Jad98] J. Jazdyn, C. Legrand, G. Czechowski, D. Bauman, *Liq. Cryst.* **24**, 689 (1998).
- [Jad99] J. Jazdyn, S. Czerkas, G. Czechowski, A. Burczyk, R. Dabrowski, *Liq. Cryst.* **3**, 437 (1999).
- [Jad99a] J. Jazdyn, G. Czechowski, R. Douali, C. Legrand, *Liq. Cryst.* **26**, 1591 (1999).
- [Jan87] J. A. Janik, T. Riste, *Academic Press, Chap 17*, Methods of Experimental Physics, Vol.23, Part B (1987).
- [Jan92] J. A. Janik, J. M. Janik, *Mol. Mat.* **1**, 255 (1992).
- [Jen66] S. Jen, N. A. Clark, P. S. Pershan, E. B. Priestly, *J. Chem. Phys.* **66**, 4635 (1966).
- [Joh00] P. M. Johnson, D. Olson, S. Pankratz, T. Nguyen, J. Goodby, M. Hird, C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4870 (2000).
- [Joh90] M. Johno, K. Itoh, J. Lee, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Kitazume, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L107 (1990).
- [Ker87] H.-J. Kersting, Dissertation, Universität Paderborn, (1987).
- [Kil96] D. Kilian, S. Hiller, W. Haase, J.-M. Hollidt, G. Heppke, *Ferroelectrics* **180**, 137 (1996).
- [Kil98] D. Kilian, *Dissertation, TU Darmstadt*, (1998).
- [Kim95] K. H. Kim, K. Ishikawa, H. Takazoe, A. Fukuda, *Phys. Rev. E* **51**, 2166 (1995).
- [Kit92] H.-S. Kitzerow, H. Molsen, G. Heppke, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 3093 (1992).
- [Kit94] H. S. Kitzerow, *Liq. Cryst.* **16**, 1 (1994).
- [Kno86] P. Knoll, *Hüthig Verlag, Heidelberg*, (1986).
- [Kod90] M. Koden, T. Kuratate, F. Funada, K. Awane, K. Sakaguchi, Y. Shiomi, T. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L981 (1990).
- [Koh76] M. Kohli, K. Otnes, R. Pynn, T. Riste, *Z. Phys.* **147**, B24 (1972).
- [Kos85] H. D. Koswig, *Aulis Verlag Deubner & Co. KG*, Flüssige Kristalle, (1985).
- [Koz91] A. Kozak, J. K. Moscicki, G. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **201**, 1 (1991).
- [Kro26] R. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 547 (1926).
- [Kun01] S. Kundu, S. K. Roy, R. Dabrowski, D. Ganzke, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 593 (2001).
- [Lag84] S. T. Lagerwall, I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **114**, 151 (1984).
- [Lag87] S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **152**, 503 (1987).

- [Lag99] S. T. Lagerwall, *WILEY-VCH Verlag GmbH, Germany*, Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals (1999).
- [Lan37] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 26 (1937).
- [Lan79] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, Theoretische Physik 5, Statistische Physik, Akademie Verlag, Berlin, 423 (1979).
- [Lev83] A. M. Levelut, C. Germain, P. Keller, L. Liebert, J. Billard, *J. Physique* **44**, 623 (1983).
- [Lev97] A. M. Levelut, H. Baltes, P. Barois, L. Furenlid, P. Mach, H. T. Nguyen, R. Pindak, invited lecture, SO8, FLC'97, 6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest, Frankreich, Tagungsband, 82 (1997).
- [Li89] Z. Li, C. Rosenblatt, *Phys. Rev. A* **39**, 1594 (1989).
- [Li97] J. Li, J. J. Stott, E. A. Shack, X. Wang, R. G. Petschek, C. Rosenblatt, *Liq. Cryst.* **23**, 255 (1997).
- [Lin97] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).
- [Los91] M. Loseva, N. Chernova, A. Rabinovich, E. Pozhidaev, J. Narkevich, O. Petrashevich, E. Kazachkov, N. Korotkova, *Ferroelectrics* **114**, 357 (1991).
- [Los95] M. V. Loseva, N. I. Chernova, S. Hiller, L. A. Beresnev, V. Vorflusev, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **260**, 261 (1995).
- [Mac98] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang, L. Furenlid, *Phys. Rev. E* **81**, 1015 (1998).
- [Mai58] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A13**, 564 (1958).
- [Mai59] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A14**, 882 (1959).
- [Mai60] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A15**, 287 (1960).
- [Mai61] W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch.* **16a**, 262 (1961).
- [Mak01] M. Makrenek, D. Ganzke, W. Haase, S. Wróbel, R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 537 (2001).
- [Mar00] M. Marzec, A. Fafara, S. Wróbel, M. Godlewska, R. Dabrowski, K. Czupynski, W. Haase, *SPIE Proceedings* **89**, 4147 (2000).
- [Mar01] M. Marzec, D. Ganzke, W. Haase, R. Dabrowski, K. Czuprynski, A. Fafara, S. Wróbel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 583 (2001).
- [Mar71] A. J. Martin, G. Meier, A. Saupe, *Symp. Faraday Soc.* **5**, 119 (1971).
- [Mar81] Ph. Martinot-Lagarde, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66**, 61 (1981).

- [Mar81a] Ph. Martinot-Lagarde, R. Duke, G. Durand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **75**, 249 (1981).
- [Mar92] S. Martelluci, A. M. Chester, *Plenum Press, New York*, Phase Transitions in Liquid Crystals (1992).
- [Mei80] E. Meirovitch, J. H. Freed, *J. Phys. Chem.* **84**, 2459 (1980).
- [Mer88] Datenblatt der Firma Merck (1988).
- [Mer96] S. Merino, M. R. de la Fuente, Y. Gonzalez, M. A. Perez Jubindo, B. Ros, J. A. Puertolas, *Phys. Rev. E* **54**, 5169 (1996).
- [Mey74] R. B. Meyer, *Stockholm, Schweden*, Beitrag zur 5th International Liquid Crystal Conference (1974).
- [Mey75] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, *J. Physique Lett. (Paris)* **36**, 69 (1975).
- [Mik55] G. P. Mikhailov, *Usp.Khim.* **24**, 875 (1955).
- [Mil71] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1971).
- [Mil72] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **6**, 936 (1972).
- [Miy78] K. Miyano, *J. Chem. Phys.* **69**, 4807 (1978).
- [Mor93] H. Moritake, Y. Uchiyama, K. Myojin, M. Ozaki, K. Yoshino, *Ferroelectrics* **147**, 53 (1993).
- [Mor95] T. Moriyama, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Liq. Cryst.* **18**, 639 (1995).
- [Mos77] J. K. Moscicki, X. P. Nguyen, S. Urban, S. Wróbel, M. Rachwalski, J. A. Janik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 177 (1977).
- [Nae87] S. Naemura, H. Ichinose, Y. Kato, H. Ueda, A. Kago, K. Ohsawa, S. Ishizaki, H. Kitayama, M. Yukino, *Proc. SID* **28**, 489 (1987).
- [Naj98] L. Naji, F. Kremer, R. Stanarius, *Liq. Cryst.* **25**, 363 (1998).
- [Nio96] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1996).
- [Nio97] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **301**, 337 (1997).
- [Nor73] P. L. Nordio, G. Rigatti, U. Segre, *Mol. Phys.* **25**, 129 (1973).
- [Och81] S. Ochiai, K. imura, M. Takeda, M. Ohuchi, K. Matsushita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 227 (1981).
- [Ons36] L. Onsager, *J. Am. Chem Soc.* **58**, 1486 (1936).
- [Osi96] M. A. Osipov, H. Stegemeyer, A. Sprick, *Phys. Rev. E* **54**, 6387 (1996).

- [Osu97] J. W. O'Sullivan, J. K. Vij, H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.* **23**, 77 (1997).
- [Oza01] M. Ozaki, M. Kasano, T. Kitasho, H. Miyoshi, K. Yoshino, D. Ganzke, W. Haase, *J. Soc. Elect. Mat. Eng.* **10**, 71 (2001).
- [Pan00] S. Pankratz, P. Johnson, C. C. Huang, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3184 (2000).
- [Pan97] Y. P. Panarin, O. Kalinovskaya, J. K. Vij, J. W. Goodby, *Phys. Rev. E* **55**, 4345 (1997).
- [Per88] P. S. Pershan, *World Scientific Press, Singapore*, Structure of Liquid Crystal Phases, (1988).
- [Pfe93] M. Pfeiffer, S. Hiller, S. Wrobel, W. Haase, *Ferroelectrics* **147**, 419 (1993).
- [Pfe95] M. Pfeiffer, *Dissertation, TU Darmstadt*, (1995).
- [Pik78] S. A. Pikin, V. L. Indenbom, *Uspekhi Fiz. Nauk.* **125**, 251 (1978).
- [Pik93] S. A. Pikin, L. A. Beresnev, S. Hiller, M. Pfeiffer, W. Haase, *Mol. Mat.* **3**, 1 (1993).
- [Pik99] S. A. Pikin, D. Kilian, M. Gorkunov, W. Haase, *Liq. Cryst.* **26**, 1117 (1999).
- [Pik99a] S. A. Pikin, D. Kilian, M. Gorkunov, W. Haase, *Liq. Cryst.* **26**, 1115 (1999).
- [Pik99b] S. A. Pikin, D. Kilian, M. Gorkunov, W. Haase, *Liq. Cryst.* **26**, 1123 (1999).
- [Pin69] P. Pinus, *Solid State Commun.* **7**, 415 (1969).
- [Ple91] H. Pleiner, H. R. Brand, *Phys. Rev. A* **43**, 7064 (1991).
- [Poz00] E. P. Pozhidaev, S. A. Pikin, D. Ganzke, S. Shevtchenko, W. Haase, *Ferroelectrics* **246**, 235 (2000).
- [Poz88] E. P. Pozhidaev, M. A. Osipov, V. G. Chigrinov, V. A. Baikarov, L. M. Blinov, L. A. Beresnev, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **94**, 125 (1988).
- [Rab91] A. Rabinovich, A. Ganelina, *Ferroelectrics* **121**, 355 (1991).
- [Rei88] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [Rie87] T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota, S. F. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987).
- [Ron74] F. Rondelz, A. Mirrea-Roussel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **28**, 173 (1974).
- [Roz01] S. Rozanski, R. Stanarius, F. Kremer, S. Diehl, *Liq. Cryst.* **28**, 1071 (2001).
- [Sar01] S. Sarmento, P. Simeao Carvalho, M. R. Chaves, F. Pinto, H. T. Nguyen, *Liq. Cryst.* **28**, 673 (2001).
- [Sau64] A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A19**, 161 (1964).
- [Sax97] K. Saxena, L. M. Blinov, L. A. Beresnev, W. Haase, *Ferroelectrics* **200**, 21 (1997).

- [Sch00] J. Schacht, P. Zugenmaier, M. Buivydas, L. Komitov, B. Stebler, S. T. Lagerwall, F. Gouda, F. Horii, *Phys. Rev. E* **61**, 3926 (2000).
- [Sch79] H. Schad, G. Bauer, G. Meier, *J. Chem. Phys.* **71**, 3174 (1979).
- [Sch84] B.S. Scheuble, R. Eidenschink, *14. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle*, Ref. 4 (1984).
- [Sch84a] B. S. Scheuble, G. Weber, R. Eidenschink, *Proc. Eurodisplay*, 65 (1984).
- [Sch93] M. Schadt, *Liq. Cryst.* **14**, 73 (1993).
- [Sch97] J. Schacht, *TU Clausthal Dissertation*, (1997).
- [Sch98] J. Schacht, F. Gießelmann, P. Zugenmaier, W. Kuczynski, *Ferroelectrics* **209**, 483 (1998).
- [Sek97] T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6455 (1997).
- [Sek97a] T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **7**, 1307 (1997).
- [Sen88] S. Sen, K. Kali, S. K. Roy, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3681 (1988).
- [Shi00] S. Shibahara, Y. Takanishi, K. Ishikawa, *Ferroelectrics* **244**, 159 (2000).
- [Shi90] N. Shiratori, I. Nishiyama, A. Yohizama, T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2086 (1990).
- [Shu88] L.A. Shuvalov (ed.), *Springer-Verlag, Berlin*, Modern Crystallography IV, (1988).
- [Ska88] K. Skarp, M. A. Handschy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 439 (1988).
- [Ska99] M. Skarabot, K. Koccevar, R. Blinc, G. Heppke, I. Musevic, *Phys. Rev E* **59**, R1323 (1999).
- [Smo01] S. L. Smorgon, A. V. Barannik, V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, A. L. Andreev, I. N. Kompanets, D. Ganzke, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **368**, 207 (2001).
- [Sny65] L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* **43**, 4041 (1965).
- [Sot96] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonski, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 447 (1996).
- [Sot96a] E. A. Soto Bustamante, S. V. Yablonski, B. I. Ostrovskii, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, W. Haase, *Liq. Cryst.* **21**, 829 (1996).
- [Ste91] H. Stegemeyer, R. Meister, U. Hoffmann, W. Kuczynski, *Liq. Cryst.* **10**, 295 (1991).

- [Ste92] H. Stegemeyer, R. Meister, H.-J. Altenbach, D. Szewczyk, *Liq. Cryst.* **14**, 1007 (1993).
- [Sti89] K. J. Stine, C. W. Garland, *Phys. Rev. A* **39**, 3148 (1989).
- [Sun91] H. Sun, H. Orihara, Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 4175 (1991).
- [Tak89] H. Takezoe, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, A. Fukuda, *Abs. 2nd Int. Symp. on FLCs*, Göteborg, P108 (1989).
- [Tak91] H. Takezoe, A. Fukuda, A. Ikeda, Y. Takanishi, T. Umemoto, J. Watanabe, H. Iwane, M. Hara, K. Itoh, *Ferroelectrics* **122**, 167 (1991).
- [Tak91a] H. Takezoe, J. Lee, A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, *Ferroelectrics* **114**, 187 (1991).
- [Ueh95] H. Uehara, Y. Hanakai, J. Hatano, S. Saito, K. Murashiro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5424 (1995).
- [Ueh97] H. Uehara, Y. Iino, J. Hatano, *Jpn. J. Appl. Phys* **36**, 6118 (1997).
- [Urb00] S. Urban, J. Kedzierski, R. Dabrowski, *Z. Naturforsch.* **55a**, 449 (2000).
- [Urb00a] S. Urban, B. Gestblom, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, H. Kresse, *Z. Naturforsch. A* **55a**, 733 (2000).
- [Urb02] S. Urban, B. Gestblom, D. Tuma, R. Dabrowski, *Liq. Cryst.* **29**, 302 (2002).
- [Urb98] S. Urban, B. Gestblom, R. Dabrowski, H. Kresse, *Z. Naturforsch. A* **53a**, 134 (1998).
- [Urb99] S. Urban, B. Gestblom, R. Dabrowski, *Z. Naturforsch.* **54a**, 545 (1999).
- [Vak92] V. M. Vaksman, Yu. P. Panarin, *Mol. Mat.* **1**, 147 (1992).
- [Vaz87] N. A. Vaz, G. W. Smith, G. P. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **146**, 1 (1987).
- [Vog21] H. Vogel, *Phys. Z.* **22**, 645 (1921).
- [Vri70] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **10**, 219 (1970).
- [Vri73] A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **24**, 337 (1973).
- [Wal89] L. Walz, W. Haase, R. Eidenschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, 169 (1989).
- [Wes88] J. L. West, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **157**, 427 (1988).
- [Wil55] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc* **77**, 3701 (1955).
- [Wil63] R. Williams, *J. Chem. Phys.* **39**, 384 (1963).
- [Whi74] D. White, G. Taylor, *J. Appl. Phys.* **45**, 4718 (1974).
- [Wro85] S. Wróbel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127**, 67 (1985).
- [Wro89] S. Wróbel, A. M. Biradar, W. Haase, *Ferroelectrics* **100**, 271 (1989).

- [Wu87] B.-G. Wu, J. L. West, J. W. Doane, *J. Appl. Phys.* **62**, 3925 (1987).
- [Yam95] M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **263**, 93 (1995).
- [Yos89] A. Yoshizawa, I. Nishizama, M. Fukumasa, T. Hirai, M. Yamane, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1269 (1989).
- [Zas77] H. Zashke, *Universität Halle*, Dissertation, (1977).
- [Zek88] B. Zeks, T. Carlsson, C. Filipic, B. Urbanc, *Ferroelectrics* **84**, 3 (1988).
- [Zek98] B. Zeks, M. Cepic, *SPIE Proceedings* **3318**, 68 (1998).
- [Zyr00] V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, S. L. Smorgon, V. A. Barannik, V. V. Presnjakov, A. L. Andreev, I. N. Kompanets, S. A. Shevtchenko, D. Ganzke, W. Haase, *Ferroelectrics* **243**, 179 (2000).
- [Zyr01] V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, S. L. Smorgon, A. L. Andreev, D. Ganzke, V. F. Shabanov, I. N. Kompanets, W. Haase, *Liq. Cryst.* **28**, 741 (2001).
- [Zyr93] V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, V. F. Shabanov, *JETP Lett.* **57**, 15 (1993).
- [Zyr93a] V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, V. F. Shabanov, *Ferroelectrics* **143**, 271 (1993).
- [Zyr96] V. Ya. Zyryanov, S. L. Smorgon, V. F. Shabanov, E. P. Pozhidaev, *SPIE Proceedings* **2731**, 188 (1996).

10 Anhang

10.1 Verwendete Mischungen

Die Komponenten aller in dieser Arbeit erwähnten Mischungen sind auf den folgenden Seiten zusammengefaßt. Außerdem sind die charakteristischen Daten der Mischungen in Abbildungen dargestellt.

Mischung:	Seite:
FLC-1TUD	170
FLC-13TUD	171
FLC309c	172
JGEM1	173
JG-13C4	174

10.1.2 FLC-13TUD

Krist 35°C SmC* 85°C SmA* 96°C Iso

Bei 25°C: $P_s = 120 \text{ nCcm}^{-2}$, Tiltwinkel = 33°, $\gamma_\varphi = 0.74 \text{ Pa s}$.

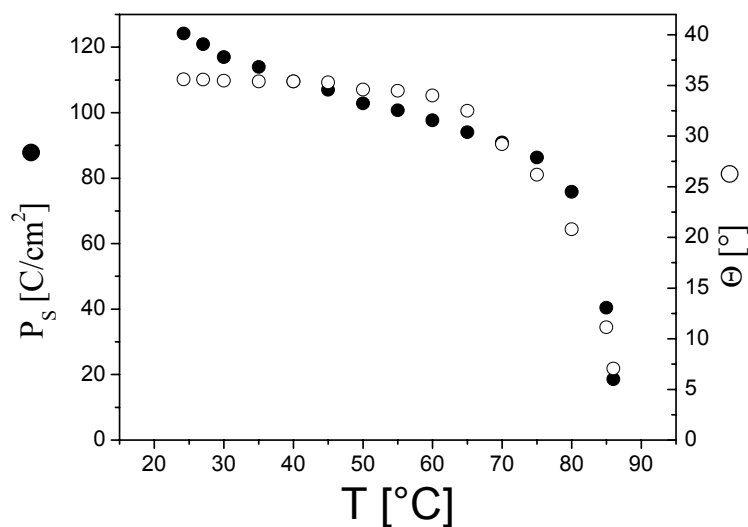
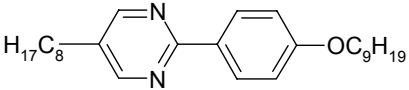
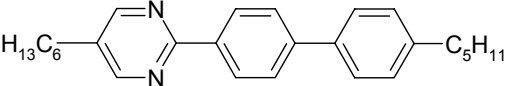
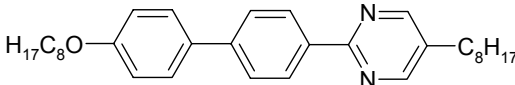
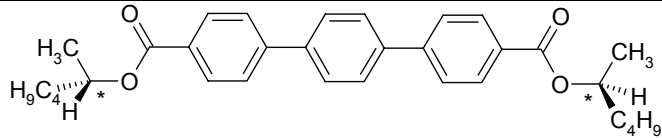


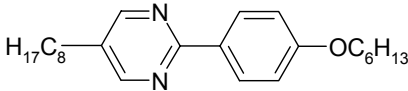
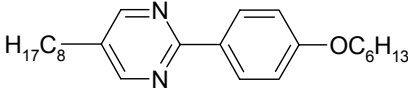
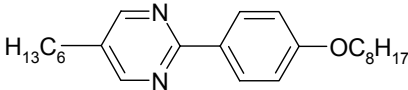
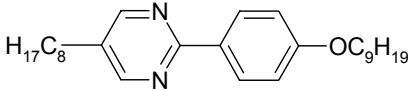
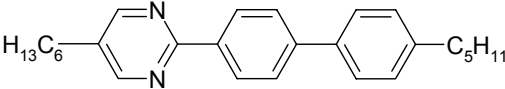
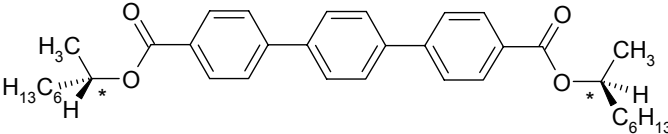
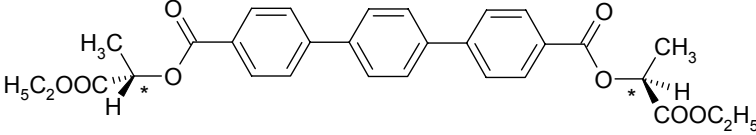

Abbildung 10.1.3: Spontane Polarisierung und Tiltwinkel als Funktion der Temperatur von FLC-13TUD.

Tabelle 10.1.2: Zusammensetzung der Mischung FLC-13TUD.

Chemische Strukturformel	Gew. %
	31.02
	23.24
	18.8
	26.94

Krist. -3°C SmC* 40°C SmA* 70°C Iso
Bei RT: $\mathbf{P}_S = 74 \text{ nC cm}^{-2}$, $\Theta = 19.6^\circ$, $\gamma_\varphi = 0.12 \text{ Pas}$

Tabelle 10.1.3: Zusammensetzung der Mischung FLC309c.

Chemische Strukturformel	Gew. %
	22.3
	14.8
	14.8
	16.6
	5.1
	14.6
	10.4
	1.4

10.1.4 JGEM1

Krist. 23°C SmC* 89°C SmA* 92.8°C Iso

Bei RT: $P_s = 103 \text{ nC cm}^{-2}$, $\Theta = 31.5^\circ$, $\gamma_\varphi = 0.17 \text{ Pas}$

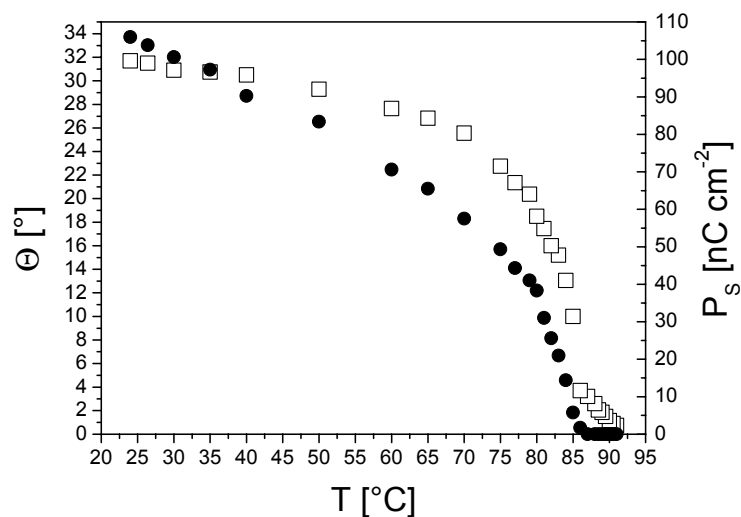


Abbildung 10.1.4: Spontane Polarisation und Tiltwinkel als Funktion der Temperatur von JGEM1.

Tabelle 10.1.4: Zusammensetzung der Mischung JGEM1.

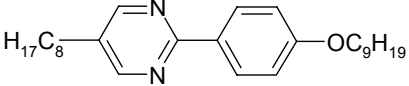
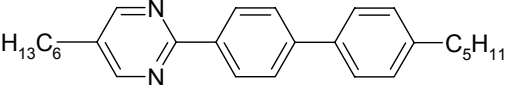
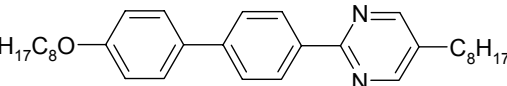
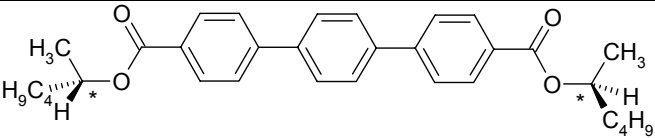
Chemische Strukturformel	Gew. %
<chem>CCCCCCCCCCCCCCCCc1cc2nc(ccn2-c3ccc(cc3)OC(CCCCCCCC)C)C</chem>	31.9
<chem>CCCCCc1cc2nc(ccn2-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)CCCC)C</chem>	31.6
<chem>CCCCCc1cc2nc(ccn2-c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)OC(CCCCC)C)C</chem>	8.1
<chem>CC(C)(C)OC(=O)c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)C(=O)OC(C)(C)C</chem>	28.4

10.1.5 JG-13C4

Krist. -5 °C SmC* 87°C SmA* 103°C Iso

Bei RT: $P_S = 135.8 \text{ nC cm}^{-2}$, Tiltwinkel = 28°, $\gamma_\phi = 0.23 \text{ Pas}$.

Tabelle 10.1.5: Zusammensetzung der Mischung JG-13C4.

Chemische Strukturformel	Gew. %
	38.58
	23.97
	5.99
	31.46

10.2 Dielektrische Untersuchungen weiterer CCN-Verbindungen

10.2.1 Dielektrische Messungen an CCN-33

Die Verbindung *CCN-33* sollte nach dem Datenblatt der Firma Merck (Tabelle 7.0.1) eine monotrope nematische Phase unterhalb von 19°C besitzen. Abbildung 10.2.1 zeigt, daß es unter den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit gelang, die isotrope Phase der Verbindung bis auf 3°C zu unterkühlen, bevor die Kristallisation einsetzte. Bei DSC-Untersuchungen wurde ebenfalls kein Phasenübergang isotrop/nematisch beobachtet.

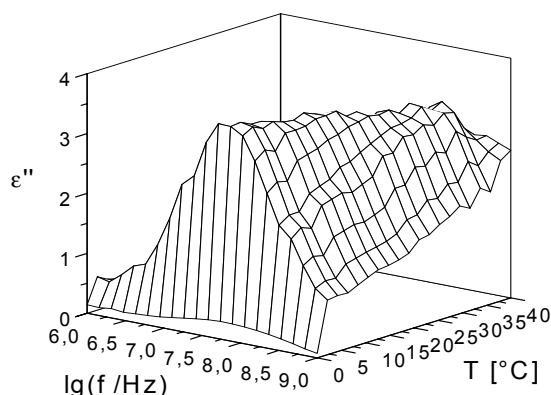


Abbildung 10.2.1: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von CCN-33 (0 BIAS).

In Abbildung 10.2.2 sind für die Verbindung *CCN-33* die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon = (\epsilon_{\text{statisch}} - \epsilon_{\infty})$ und Relaxationsfrequenz f_r als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Relaxationsstärke nimmt mit sinkender Temperatur wie erwartet leicht zu [Böt78]. Die Relaxationsfrequenzen und Relaxationsstärken der isotropen Phase sind größer als bei *CCN-55*. Dies ist aufgrund des kleineren Moleküls (höhere Dipoldichte) auch zu erwarten. Über eine Arrhenius-Auftragung (Abbildung 10.2.3) wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A = 35.2 \text{ kJmol}^{-1}$ ermittelt.

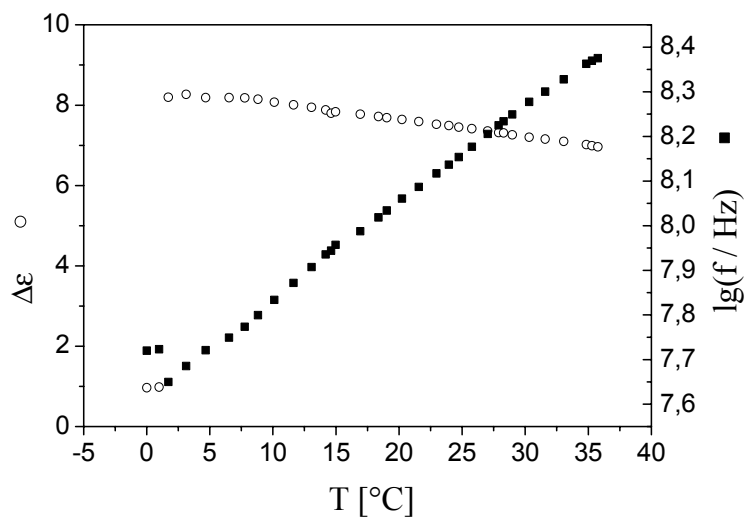


Abbildung 10.2.2: Relaxationsstärke (Kreise) und Relaxationsfrequenz (Quadrate) als Funktion der Temperatur von CCN-33.

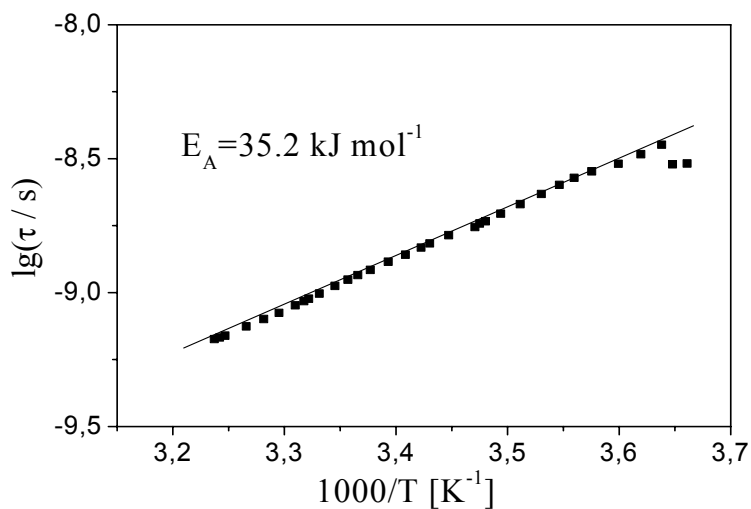


Abbildung 10.2.3: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-33.

10.2.2 Dielektrische Untersuchungen an CCN-35

Abbildung 10.2.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke von CCN-35. Ähnlich wie bei CCN-38 wird ohne ein angelegtes magnetisches Feld eine homöotrope Orientierung bevorzugt. Nur mit einem elektrischen Gleichspannungsfeld von 10 V/100 μm konnte eine planare Orientierung der Moleküle zu den Elektroden erzielt werden.

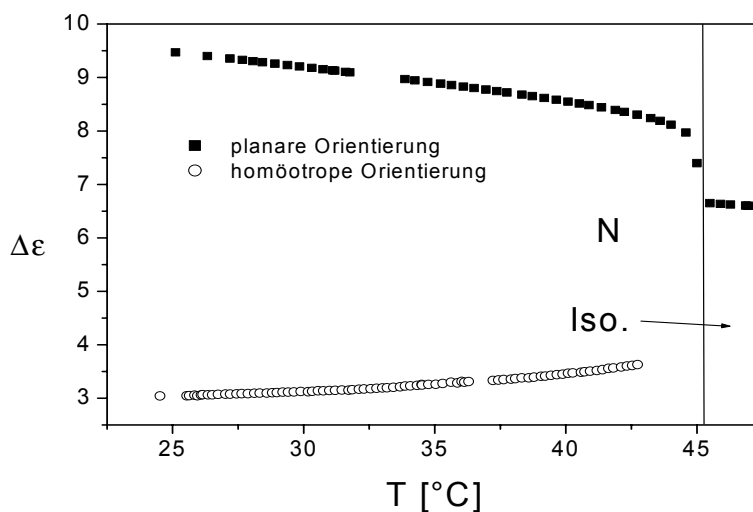


Abbildung 10.2.4: Relaxationsstärke als Funktion der Temperatur von CCN-35 bei planarer und homöotroper Orientierung.

In Abbildung 10.2.5 ist ein Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-35 dargestellt. Wie bei den anderen untersuchten CCN-Verbindungen ist auch hier die Aktivierungsenergie in der nematischen Phase etwas geringer als in der isotropen Phase. Die ermittelten Relaxationszeiten und Aktivierungsenergien in homöotroper Orientierung sind auch geringer als bei planarer Ausrichtung. In Abbildung 10.2.6 ist die BIAS-Feldabhängigkeit der Relaxationsstärke von CCN-35 gezeigt. Im Gegensatz zur isotropen Phase, in der sich die Relaxationsstärke nicht mit der elektrischen Feldstärke ändert, ist dies in der nematischen Phase sehr wohl der Fall. Die Relaxationsstärke steigt bei ca. 3 V stark an, dies entspricht dem elektrischen Frederiks-Effekt [Fre33, Gru72], d.h. dies ist die Feldstärke, bei der sich die Dipole anfangen parallel zum Feld auszurichten. Bei 10 V wird ein maximaler Wert erreicht, dabei wird eine homogene Orientierung der Moleküle angenommen. Für die dielektrischen Messungen wurde deshalb ein elektrisches Feld von 10 V/100 μm verwendet.

Der anschließende Abfall der Relaxationsstärke ist auf elektro-hydrodynamische Effekte (Williams-Domänen [Wil63, Hel72]) zurückzuführen. Nach der Interpretation von Helfrich [Hel69] tritt dieser Effekt insbesondere bei Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie und positiver Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit (nematische Verbindungen besitzen meist eine größere elektrische Leitfähigkeit in Richtung des Direktors) auf. Diese hydrodynamischen Instabilitäten waren unter dem Polarisationsmikroskop gut zu beobachten.

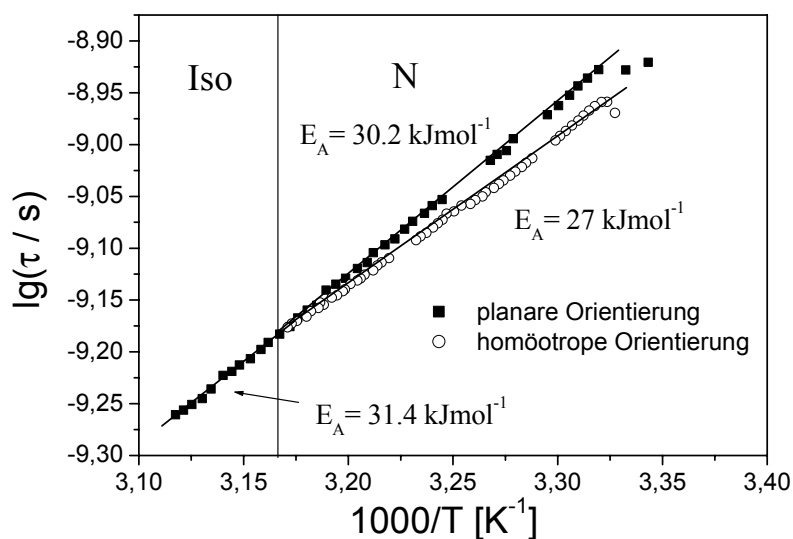


Abbildung 10.2.5: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-35 bei unterschiedlichen Orientierungen.

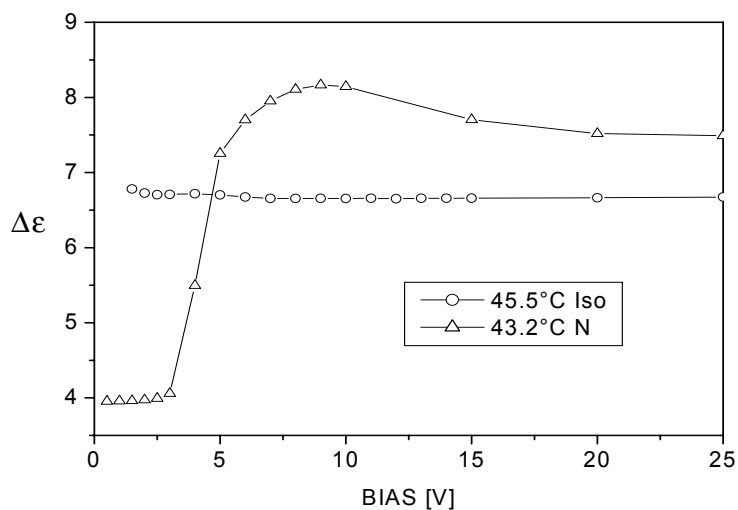


Abbildung 10.2.6: BIAS-Feldabhängigkeit der Relaxationsstärke von CCN-35.

10.2.3 Dielektrische Untersuchungen an CCN-38

In Abbildung 10.2.7 ist die statische Dielektrizitätskonstante von CCN-38 in homöotroper und planarer Orientierung dargestellt. Bereits ohne Anlegen äußerer Felder wurde ein Absinken der Dielektrizitätskonstanten in der nematischen Phase beobachtet. Dies läßt vermuten, daß eine homöotrope Orientierung vorliegt. Die Verbindung CCN-38 beginnt unterhalb von 23°C auszukristallisieren. Für die planare Orientierung wurde eine Goldzelle (siehe Kapitel 3.4) verwendet, deren Elektrodenflächen senkrecht zum magnetischen Feld stehen. Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde der Impedanz-Analysator HP4192A eingesetzt. Für die Messung der Relaxationszeit wurde die planare Orientierung mit einem elektrischen Gleichspannungsfeld von 9 V/100 µm erhalten. In Abbildung 10.2.8 ist das Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-38 gezeigt. Die berechneten Aktivierungsenergien unterscheiden sich nur gering in den beiden Phasen und den unterschiedlichen Orientierungen. Sie entsprechen mit $E_A = 31 \text{ kJmol}^{-1}$ in der isotropen Phase sowie 31.5 kJmol^{-1} (planare Orientierung) und 33.3 kJmol^{-1} (homöotrope Orientierung) in der nematischen Phase den Werten der anderen CCN-Verbindungen. Die monotrope SmB-Phase wurde nicht beobachtet.

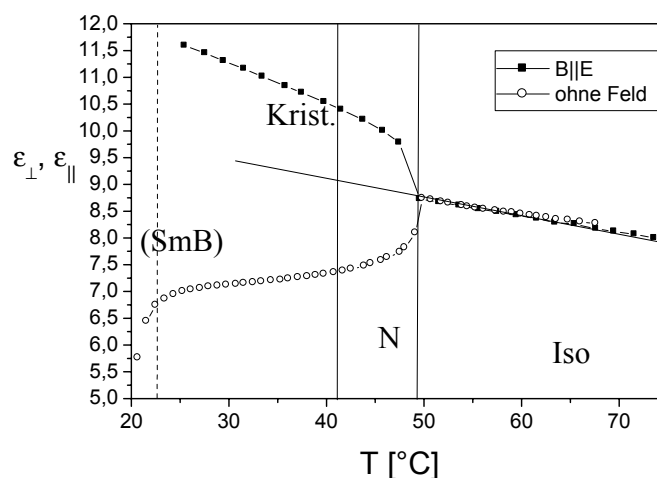


Abbildung 10.2.7: Dielektrizitätskonstante in homöotroper Orientierung $\epsilon_{||}$ (offene Symbole) und in planarer Orientierung ϵ_{\perp} (geschlossene Symbole) als Funktion der Temperatur von CCN-38.

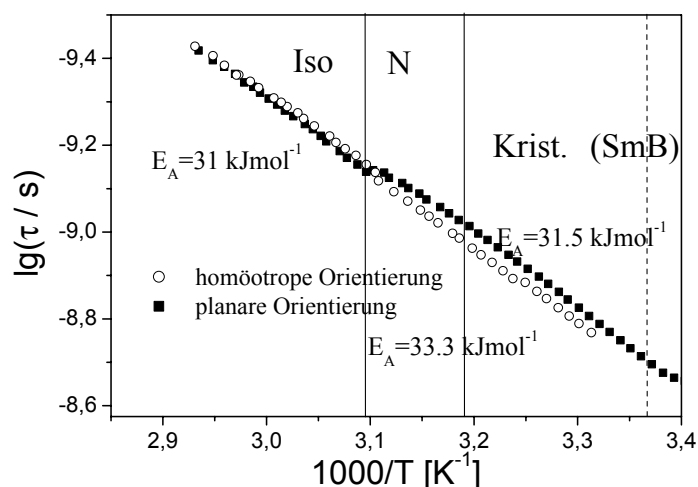


Abbildung 10.2.8: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von CCN-38.

10.2.4 Dielektrische Untersuchungen an CCN-46

Die Verbindung *CCN-46* orientiert sich sehr gut ohne ein angelegtes äußeres elektrisches Feld planar. Deshalb brauchten keine Messungen mit angelegtem elektrischen Feld durchgeführt werden. Wie aus den Abbildungen 10.2.9 und 10.2.10 zu entnehmen ist, steigt die Relaxationsstärke am Phasenumwandlungspunkt isotrop/nematisch deutlich an. Die monotrope SmB-Phase konnte nicht im dielektrischen Spektrum beobachtet werden. Die Verbindung kristallisiert bei 27°C aus. Messungen mit einem angelegten magnetischen Feld erbrachten keine neuen Erkenntnisse, da es nicht gelang die Probe homöotrop auszurichten. Selbst mit einem Magnetfeld von 1,5 T konnte nur eine schwache Abnahme der Dielektrizitätskonstanten (hier nicht gezeigt) beobachtet werden.

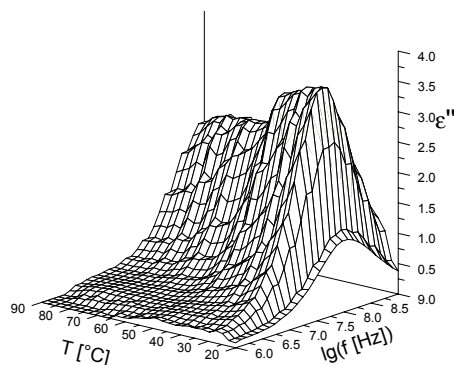


Abbildung 10.2.9: Dreidimensionales Übersichtsspektrum ϵ'' als Funktion der Frequenz und Temperatur von CCN-46.

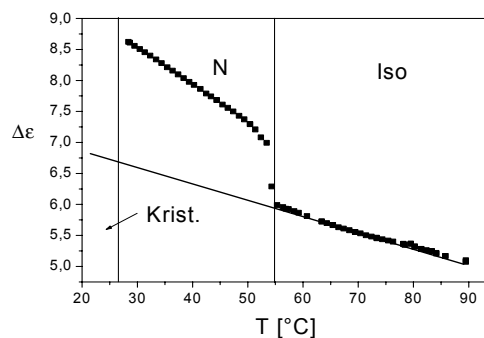


Abbildung 10.2.10: Relaxationsstärke als Funktion der Temperatur von CCN-46.

Abbildung 10.2.11 zeigt ein Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von *CCN-46*. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt in der isotropen Phase 33.4 kJ mol^{-1} und in der nematischen Phase 32.8 kJ mol^{-1} . Dies liegt zwischen den ermittelten Aktivierungsenergien der beiden Verbindungen *CCN-33* und *CCN-55*. Der Phasenumwandlungspunkt nematisch/isotrop erfolgt ohne einen Sprung der Relaxationszeit, wie es auch bei *CCN-55* gefunden wurde.

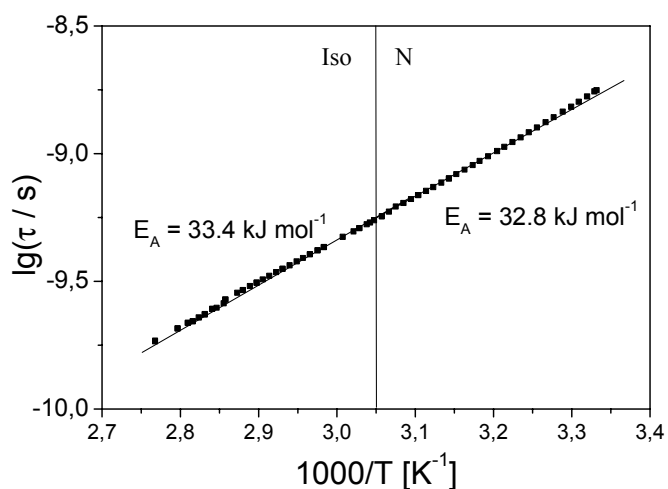


Abbildung 10.2.11: Arrhenius-Diagramm der Relaxationszeit von *CCN-46*.

10.3 Publikationsliste

Während der Anfertigung dieser Dissertation wurden folgende Arbeiten publiziert bzw. als Konferenzbeiträge präsentiert.

Publikationsliste:

- [1] *Ferroelectric Liquid Crystals for Non-Display Applications*
W. Haase, D. Ganzke, E. P. Pozhidaev, *Mat. Res. Symp. Proc.* **559**, 15-26 (1999).

- [2] *Determination of Landau Coefficients in the Smectic A Phase of Ferroelectric Liquid Crystals from Automatic Measurements of the Capacitance Current and Electroclinic Response*
L. M. Blinov, D. Ganzke, S. Palto, E. P. Pozhidaev, T. Weyrauch, W. Haase,
Mol. Mat. **11**, 241-266 (1999).

- [3] *Decoration of solid state ferroelectric domains by the help of ferroelectric liquid crystals*
N. R. Ivanov, S. A. Pikin, D. Ganzke, T. Weyrauch, W. Haase, *Ferroelectrics* **244**, 361-371 (2000).

- [4] *High frequency and high voltage mode of deformed helix ferroelectric liquid crystals in a broad temperature range*

E. P. Pozhidaev, S. A. Pikin, D. Ganzke, S. Shevtchenko, W. Haase, *Ferroelectrics* **246**, 235 (2000).

- [5] *Investigations on Short Pitch Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures*

W. Haase, D. Ganzke, E. P. Pozhidaev, M. Ozaki, T. Matsui, K. Nakayama, K. Yoshino, *J. Soc. Elec. Mat. Eng.* **9**, 95-96 (2000).

- [6] *Light Modulation Characteristics of Single-Polarizer PDFLC Films*
V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, S. Smorgon, V. Barannik, V. Presnjakov, A. L. Andreev, I. Kompanets, S. Shevtchenko, D. Ganzke, W. Haase, *Ferroelectrics* **243**, 179 (2000).
- [7] *Collective dynamics of polymer-network stabilized ferroelectric liquid crystals*
M. Gasser, A. Gembus, D. Ganzke, I. Dierking, *Mol. Mat.* **12**, 347 (2000).
- [8] *Molecular and collective processes in antiferroelectric phase of a chlorinated compound*
M. Makrenek, D. Ganzke, W. Haase, S. Wrobel, R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 537 (2001).
- [9] *Light modulation characteristics of a single-polarizer electro-optical cell based on polymer dispersed ferroelectric liquid crystals*
V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, S. L. Smorgon, A. L. Andreev, D. Ganzke, V. F. Shabanov, I. N. Kompanets, W. Haase, *Liq. Cryst.* **28**, 741 (2001).
- [10] *Variable optical attenuator based on deformed helix ferroelectric liquid crystals*
F. Podgornov, E. P. Pozhidaev, D. Ganzke, W. Haase, Proceedings of ISAF 2000 (IEEE Catalog Number 00CH37076), 1005 (2000).
- [11] *Phase behaviour and electrooptic properties of a new fluorinated MHPOBC analogue*
M. Marzec, D. Ganzke, W. Haase, R. Dabrowski, K. Czuprynski, A. Fafara, S. Wróbel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **366**, 583 (2001).
- [12] *Low Voltage Light Modulator Based on FLC Layer Divided by Polymer Walls*
S. L. Smorgon, A. V. Barannik, V. Ya. Zyryanov, E. P. Pozhidaev, A. L. Andreev, I. N. Kompanets, D. Ganzke, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **368**, 207 (2001).

- [13] *Electro-Optic and Dielectric Properties of an Antiferroelectric Liquid Crystal Material*
S. Kundu, S. K. Roy, R. Dabrowski, D. Ganzke, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 593 (2001).
- [14] *Mean-field behaviour of the paraelectric-ferroelectric phase transition of a fluorinated compound*
A. Fařara, D. Ganzke, W. Haase, M. Marzec, S. Wróbel, C. Czapczynski, R. Dąbrowski, *Ferroelectrics*, in press.
- [15] *Comparative analysis of basic physical properties of a ferroelectric liquid crystal and a polymer dispersed ferroelectric liquid crystal*
D. Ganzke, E. P. Pozhidaev, V. Ya. Zyryanov, W. Haase, *Liq. Cryst.*, in print.
- [16] *Laser action at the edge of stop band in dye-doped ferroelectric liquid crystals*
M. Ozaki, M. Kasano, T. Kitasho, H. Miyoshi, K. Yoshino, D. Ganzke, W. Haase, *J. Soc. Elect. Mat. Eng.* **10**, 71 (2001).

Patent:

Vorrichtung und Verfahren zum temperaturunabhängigen Betrieb von elektrooptischen Schaltern auf der Grundlage ferroelektrischer Flüssigkristalle mit deformierter Helix

W. Dultz, D. Ganzke, W. Haase, E. P. Pozhidaev, Deutsches Patentamt, Application 199 41 079.8, 30.08.1999.

10.4 Landau-Theorie von SSFLCs

In „oberflächenstabilisierten“ FLCs ist die helikale Überstruktur der SmC*-Phase durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche entwunden (der Wellenvektor der Helix q_0 ist Null). Als primärer Ordnungsparameter wirkt nun der skalare Tiltwinkel Θ . Mit der makroskopischen Polarisation \mathbf{P} und mit dem linearen Kopplungskoeffizienten C zwischen spontaner Polarisation und Tiltwinkel erhält man nach der klassischen Landau-Theorie für die freie Energiedichte F in einem elektrischen Feld \mathbf{E} die Gleichung (10.4.1) [Goo91, Bli97].

$$F = \frac{1}{2}\alpha(T - T_C)\Theta^2 + \frac{1}{4}b\Theta^4 + \frac{1}{6}c\Theta^6 + \frac{1}{2\varepsilon_0\chi}\mathbf{P}^2 - C\mathbf{P}\Theta - \mathbf{P}\mathbf{E} \quad (10.4.1)$$

ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und χ die dielektrische Suszeptibilität der isotropen Phase.

Da in der SmA*-Phase nur ein induzierter Tiltwinkel vorliegt, der im allgemeinen klein ist, kann man die Terme vierter und sechster Ordnung vernachlässigen unter der Bedingung, daß man sich nicht zu nahe am Phasenumwandlungspunkt befindet. Nach der Minimierung der freien Energiedichte F (10.4.1) hinsichtlich Tiltwinkel und Polarisation ergeben sich die folgenden zwei Gleichungen:

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{P}} = \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0\chi} - C\Theta - \mathbf{E} = 0 \quad (10.4.2)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \Theta} = \alpha(T - T_C) \cdot \Theta - C\mathbf{P} = 0 \quad (10.4.3)$$

Aus Gleichung (10.4.2) läßt sich eine lineare Beziehung der Werte ohne elektrisches Feld finden.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi C\Theta \quad (10.4.4)$$

Aus der Kombination von (10.4.3) und (10.4.4) ergibt sich die Beziehung (10.4.5) für den induzierten Tiltwinkel in der SmA*-Phase und geringe elektrische Felder.

$$\Theta = \frac{\varepsilon_0 C E}{\alpha(T - T_C) - \varepsilon_0 \chi C^2} \quad (10.4.5)$$

Die Phasenübergangstemperatur T_C^* erhöht sich, da die SmC*-Phase durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stabilisiert wird (10.4.6).

$$T_C^* = T_C + \frac{\chi \varepsilon_0 C^2}{\alpha} \quad (10.4.6)$$

Aus den Gleichungen (10.4.5) und (10.4.4) läßt sich die Suszeptibilität der Soft-Mode (siehe Kapitel 2.4.5.2) χ_S bestimmen (10.4.7).

$$\chi_{S,A} = \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} = \frac{\chi^2 \varepsilon_0 C^2}{\alpha(T - T_C^*)} \quad (10.4.7)$$

Für große elektrische Felder oder in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes dominiert in (10.4.1) der Term vierter Ordnung über den Term zweiter Ordnung. Die Abhängigkeit des Tiltwinkels vom elektrischen Feld ist nicht mehr linear (10.4.8).

$$\Theta = \sqrt[3]{\frac{\chi \varepsilon_0 C E}{b}} \quad (10.4.8)$$

In der SmC*-Phase ergeben sich aus Gleichung (10.4.1) für geringe elektrische Felder folgende Abhängigkeiten:

$$\mathbf{P}_S = \varepsilon_0 \chi C \Theta_S \quad (10.4.9)$$

$$\chi_{s,c} = \frac{\chi^2 \varepsilon_0 C^2}{4\alpha(T_C^* - T)} \quad (10.4.10)$$

Die Suszeptibilität der Soft-Mode zeigt demnach ein Verhalten nach Curie-Weiss, das in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes durch die Terme vierter und sechster Ordnung (Gleichung (10.4.1)) gedämpft wird. Die Steigung der inversen Suszeptibilität mit der Temperatur gibt Gleichung (10.4.11) wieder (k beträgt 4 in der SmC*-Phase und 1 in der SmA*-Phase).

$$\frac{\partial(\chi_s)^{-1}}{\partial T} = \frac{k\alpha(T - T_C^*)}{\varepsilon_0 C^2 \chi^2} \quad (10.4.11)$$

Der spontane Tiltwinkel Θ_S zeigt folgende Temperaturabhängigkeit (10.4.12):

$$\Theta_S = \sqrt{\frac{\alpha}{b}(T_C - T)} \quad (10.4.12)$$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Dirk Ganzke
Eltern	Dr. Jürgen Ganzke Ilse Ganzke, geborene Mende
Geburtsdatum	09. September 1972
Geburtsort	Berlin
Familienstand	Verheiratet eine Tochter

Wohnort	Breslauer Str. 2 65474 Bischofsheim Tel.: 06144/7780
---------	--

Schulbildung

1979 - 1983	Astrid Lindgren Schule in Dietzenbach
1983 - 1985	Adolf Reichwein Schule in Heusenstamm
1985 - 1992	Adolf Reichwein Gymnasium in Heusenstamm
Juni 1992	Abitur

Studium

10/92 - 03/93	Studium der Chemie an der TH-Darmstadt
04/93 - 03/94	Wehrdienst
04/94-95	Studium der Chemie an der TH-Darmstadt
9/95	Vordiplom
09/95-0/96	Auslandstudium an der L'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, ENSEEG
02/98	Diplom-Hauptprüfung
02/98-09/98	Diplomarbeit in Physikalischer Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. W. Haase
04.09.98	Diplom
seit 09/98 - heute	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der TU Darmstadt unter Betreuung von Prof. Dr. W. Haase.

Auszeichnungen

1996	Anton Keller Preis
1999	Alarich Weiß Preis

Dirk Ganzke

Darmstadt, den
Breslauer Str. 2
65474 Bischofsheim

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dirk Ganzke

Dirk Ganzke

Darmstadt, den
Breslauer Str. 2
65474 Bischofsheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dirk Ganzke